

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA

NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE GRAFENO COM NÍQUEL OU
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, DEPOSIÇÃO DE
FILMES FINOS E APLICAÇÃO EM BATERIAS, SENSORES E DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS

CURITIBA

2016

EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA

NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE GRAFENO COM NÍQUEL OU
HIDRÓXIDO DE NÍQUEL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, DEPOSIÇÃO DE
FILMES FINOS E APLICAÇÃO EM BATERIAS, SENSORES E DISPOSITIVOS
ELETROCRÔMICOS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção
do grau de Doutor em Química, no Programa de
Pós-Graduação em Química, Departamento de
Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.

CURITIBA

2016

Neiva, Eduardo Guilherme Cividini
Nanocompósitos multifuncionais de grafeno com níquel ou
hidróxido de níquel: preparação, caracterização, deposição de filmes
finos e aplicação em materiais, sensores e dispositivos eletrocromicos /
Eduardo Guilherme Cividini Neiva. – Curitiba, 2016.
185 f. : il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química
Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin
Coorientador: Luiz Humberto Marcolino Jr.
Bibliografia: p. 161-179

1. Níquel. 2. Grafeno. 3. Detectores. 4. Glicerina. I. Zarbin, Aldo
José Gorgatti. II. Marcolino Jr. Luiz Humberto. III. Título.

CDD 546.625

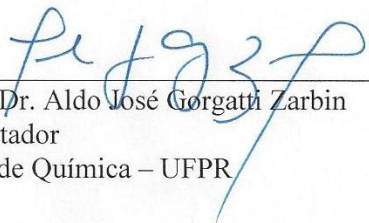
TERMO DE APROVAÇÃO

**NANOCOMPÓSITOS MULTIFUNCIONAIS DE GRAFENO COM
NÍQUEL OU HIDRÓXIDO DE NÍQUEL: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS E APLICAÇÃO
EM BATERIAS, SENSORES E DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS**

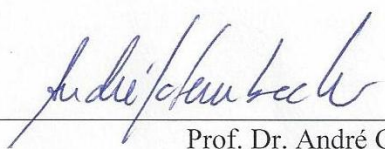
por

EDUARDO GUILHERME CIVIDINI NEIVA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



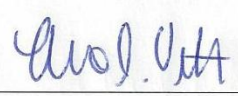
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Orientador
Dep. de Química – UFPR



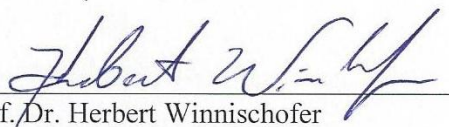
Prof. Dr. André Galembeck
Dep. de Química Fundamental - UFPE



Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota
Instituto de Química - UNICAMP



Prof.ª Dr.ª Elisa Souza Orth
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.

À Deus, à Lize,
à minha família
dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador Professor Aldo por ter permitido que eu fizesse parte de seu grupo de pesquisa por 10 anos, os quais passaram muito rápido. Agradeço também pelo conhecimento transmitido ao longo destes anos, por sua paciência, orientação, incentivo e amizade.

Aos professores Luiz Humberto Marcolino Júnior e Márcio Fernando Bergamini por nunca estarem ocupados demais para me ajudar com as minhas dúvidas básicas de eletroquímica.

Ao professor Alain Pénicaud pela orientação e amizade durante os 4 meses de estágio sanduíche que realizei no Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), em Bordeaux na França.

Aos professores Lauro Tatsuo Kubota (UNICAMP), André Galembeck (UFPE), Elisa S. Orth (UFPR) e Herbert Winnischofer (UFPR) por terem participado da minha banca de defesa e pelas importantes contribuições realizadas.

Aos professores Elisa S. Orth (UFPR), Márcio Peres de Araújo (UFPR) e Marcio E. Vidotti Miyata (UFPR) pelas importantes considerações realizadas na banca do exame de qualificação.

Aos amigos do GQM, Victor (gino), Samanta (sami), Edson (salsicha), Camila (nipo), Rodrigo (Charles), Marlon (brendol), Elias (crazy elaias), Sérgio (foz), Fábio, Adir (ildo), Jéssica (jé), Hiany (i), Laís, Ariane (Ari), Carolina (carol), Carlos (Carlão), Marcela (ma), Hugo e a todos que já passaram pelo grupo, pela ajuda, amizade e o ótimo ambiente de trabalho.

Aos amigos do LABQAM, GCC, DINE, LABSENSE, SemioQuímicos e LasQue, Leandro, Renan, Naiane (Nay), Tatiane (Tati), Marcelo, Nicolas, Luiz, Natasha, Professor Marco, Professor Patrício (profe), Sandra (sandrinha), Kelly, Simone, Emerson, Suzy, Arlene, Danielle, Pamela, Alecsandra, Professora Noemi, Paulo (fartura), Fábio (charlinho), Eduardo (Edu), Ava, Diogo (digolao), Rodolfo, Thiago (Sabino), Murilo (Charles), Mara e a todos os amigos do Departamento de Química.

Às amizades internacionais que construí durante o período que permaneci no CRPP. Especialmente a Katerina, Yu, George, Kai, Lionel, Jonathan, Petra, Cintia, Noelia, Xuan, Zheng, David, Céline, Alexis e Marie.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e à Marcela Mohallem Oliveira pelas imagens de MET.

Ao Departamento de Química, professores, funcionários e alunos, por todo o suporte no desenvolvimento desta tese.

À CAPES pelas bolsas concedidas.

Agradeço imensamente à minha família, pois sem eles não estaria aqui e nem seria o que sou. Em especial a minha mãe Marina, aos meus pais José Carlos e Osmar, aos meus irmãos Giovana, Stanley, Samara e Matheus.

À minha esposa Lize (coração), por todo amor, carinho e dedicação, e por ser minha motorista sempre que precisei ir ao laboratório altas horas da noite ou no final de semana. Obrigado por ser minha companheira.

“... Mas eu tô tão feliz! Dizem que o amor atrai...”

Djavan

RESUMO

Este trabalho consiste da síntese e caracterização de nanocompósitos de grafeno e níquel metálico ou hidróxido níquel, e a posterior aplicação desses materiais na forma de filmes finos como eletrodos para baterias, sensores e dispositivos eletrocrômicos. A síntese desses nanocompósitos foi realizada através de duas rotas: na primeira abordagem foram utilizadas soluções de grafeno carregado negativamente (grafeneto) em diferentes solventes como agentes redutores para os íons Ni^{2+} . A síntese desses nanocompósitos foi realizada em atmosfera inerte e produziu nanocompósitos do tipo grafeno/níquel metálico com diferentes proporções, onde as partículas de níquel apresentaram tamanho nanométrico (~ 5 nm).

Na segunda abordagem as amostras foram preparadas utilizando dispersões de óxido de grafeno (GO) em etileno glicol. As amostras de GO foram obtidas através da oxidação do grafite, seguida da esfoliação do óxido de grafite (Gr-O). Diferentes parâmetros foram avaliados, tais como o tempo e a temperatura de oxidação, e a fonte de ultrassom para a esfoliação. As dispersões de GO em etileno glicol foram preparadas utilizando a amostra mais oxidada. A síntese dos nanocompósitos pelo método poliol foi realizada em diferentes temperaturas, gerando nanocompósitos entre grafeno (ou óxido de grafeno reduzido – rGO) e níquel metálico ou hidróxido de níquel. Nos nanocompósitos rGO/níquel metálico, as partículas de níquel apresentaram estrutura cristalina cúbica de face centrada e o aumento da proporção GO:Ni^{2+} levou a um coalescimento das nanopartículas. Já nos nanocompósitos rGO/ Ni(OH)_2 , a proporção GO:Ni^{2+} também foi variada e todas as amostras produziram Ni(OH)_2 com estrutura α e com diâmetro de partícula nanométrico (~ 5 nm), o que é muito interessante para aplicações eletroquímicas.

Em ambas as sistemáticas os nanocompósitos foram caracterizados eletroquimicamente em meio alcalino, levando ao par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. Entretanto, na primeira abordagem os eletrodos foram modificados utilizando a técnica de drop casting e na segunda os materiais foram processados na forma de filmes finos utilizando uma metodologia de sistema bifásico desenvolvida em nosso grupo de pesquisa (GQM-UFPR).

Os filmes finos dos nanocompósitos rGO/ $\alpha\text{Ni(OH)}_2$ também foram avaliados quanto a sua potencialidade para aplicação como eletrodos para baterias, sensores de glicerol e dispositivos eletrocrômicos em meio alcalino. Como materiais para armazenamento de energia, os nanocompósitos apresentaram excelentes valores de energia e potência ($43,7 \text{ W h kg}^{-1}$ e $4,8 \text{ kW kg}^{-1}$, respectivamente). Como sensores para a detecção de glicerol, baixos limites de detecção e uma ampla faixa linear foram obtidos ($15,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 10 a $800 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente). Quando empregados como materiais eletrocrômicos, bons valores de eficiência eletrocrômica foram alcançados ($69,4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$). Em todos os casos os nanocompósitos apresentaram desempenhos superiores aos do Ni(OH)_2 preparado como controle. Esses filmes também foram aplicados como cátodos na construção de dispositivos assimétricos de armazenamento de energia, utilizando filmes de carbono ativado como ânodos.

Palavras-chave: nanocompósitos, hidróxido de níquel, níquel metálico, óxido de grafeno reduzido, grafeno, bateria alcalina, sensor, glicerol, eletrocromismo, filmes finos, interfaces líquido-líquido.

ABSTRACT

This work aims the synthesis and characterization of nanocomposites between graphene and nickel or nickel hydroxide and their use as thin films in electrodes applied in alkaline batteries, sensors and electrochromic devices. The nanocomposites syntheses were carried out through two approaches. The first procedure involved negatively charged graphene solutions (graphenide) in different solvents as reducing agent for the Ni^{2+} ions. All the synthetic steps were carried out inside a *glove box* and graphene/metallic nickel nanocomposites were obtained with different proportions, where the nickel particles showed nanometric sizes (~ 5 nm).

In the second procedure graphene oxide (GO) dispersions in ethylene glycol were used. The GO samples were obtained through the oxidation of graphite, followed by the exfoliation of graphite oxide (Gr-O). Different parameters were evaluated, such as the time and temperature of the oxidation, and the ultrasound source for the exfoliation step. The GO dispersions used in the synthesis were prepared using the sample with the higher oxidation degree. Nanocomposites were obtained through the polyol method in different temperatures, leading to nanocomposites between graphene (reduced graphene oxide - rGO) and metallic nickel or nickel hydroxide. For the rGO/metallic nickel nanocomposites, the nickel species presented a face-centered cubic structure and the increase of the $\text{GO}:\text{Ni}^{2+}$ proportion led to a coalescence of the nanoparticles. For the other nanocomposites, the $\text{GO}:\text{Ni}^{2+}$ proportion was also evaluated and all the samples led to $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with α structure and nanometric particle sizes (~ 5 nm), which is very interesting for electrochemical applications.

The nanocomposites obtained through the two procedures were electrochemically characterized in alkaline medium, leading to the $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ redox pair. However, for the first route the electrodes were modified through the drop casting technique and for second procedure the nanocomposites were processed as thin films using a biphasic system developed in our research group (GQM-UFPR).

The $\text{rGO}/\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanocomposites thin films were also evaluated as electrodes for batteries, glycerol sensors and electrochromic devices in alkaline medium. When applied for energy storage the nanocomposites showed high energy and power values (43.7 W h kg^{-1} and 4.8 kW kg^{-1} , respectively). As glycerol sensors, low detection limits and a wide linear range were obtained ($15.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ and 10 to $800 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively). In the electrochromism area, good electrochromic efficiency values were reached ($69.4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$). In all applications the nanocomposites showed higher performances than the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ control sample. These thin films were also employed as cathode for the construction of asymmetric devices for energy storage, using activated carbon films as anode.

Keywords: nanocomposites, nickel hydroxide, metallic nickel, reduced graphene oxide, graphene, alkaline batteries, sensor, glycerol, electrochromism, thin films, liquid-liquid interfaces.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Imagens de MET das nanopartículas de Ni _{cfc} sintetizadas na presença (A) e ausência (B) de PVP (adaptado da referência ^[27]).	29
FIGURA 2. Imagens de MET de nanopartículas de Ni _{cfc} na presença de PVP. Em (A) e (C) estão imagens de MET de campo claro e em (B) de campo escuro da mesma região que (A). No detalhe de (C) está um histograma de distribuição de tamanho (adaptado da referência ^[29]).	30
FIGURA 3. 200 voltamogramas cíclicos consecutivos (A) obtidos em meio alcalino do eletrodo de pasta de carbono modificado com Ni _{cfc} e curva analítica (B) para a detecção de glicerol. Voltamogramas cíclicos (C) obtidos do níquel macroscópico (a) e das nanopartículas de Ni _{cfc} (b) na ausência (—) e na presença (---) de glicerol. Em (i) e (ii) estão os valores de corrente e potencial de meia onda de pico anódico com a ciclagem, respectivamente. Em (iii) está o cronoamperograma utilizado para a construção da curva analítica (adaptado da referência ^[29]).	31
FIGURA 4. Diagrama de Bode (adaptado da referência ^[41]).	33
FIGURA 5. Voltamogramas cíclicos do α -Ni(OH) ₂ e β -Ni(OH) ₂ em meio de KOH 1 mol L ⁻¹ (adaptado da referência ^[44]).	33
FIGURA 6. Microdistorções presentes no β_{mc} -Ni(OH) ₂	34
FIGURA 7. Ilustração que demonstra a formação de fulereno, nanotubos de carbono e grafite a partir do grafeno (referência ^[55]).	36
FIGURA 8. Comparação entre qualidade e custo do grafeno preparado por diferentes rotas (adaptado da referência ^[64]).	37
FIGURA 9. Obtenção de rGO através da esfoliação química do grafite.	38
FIGURA 10. Obtenção de solução de grafeneto através da intercalação de grafite e solubilização de KC ₈	39
FIGURA 11. Esquema do método interfacial para a obtenção de filmes finos (adaptado da referência ^[12]).	42
FIGURA 12. Fotos dos filmes finos de nanocompósitos preparados no GQM-UFPR através da rota de interfaces líquido-líquido: (A) MWCNT/polianilina; ^[96] (B) SWCNT/polianilina sobre vidro; ^[14] (C) SWCNT/polianilina sobre PET; ^[14] (D) rGO/polianilina; ^[97] (E) rGO/nanopartículas de Ag; ^[13] (F)	

nanopartículas de Ni_{hex} (a) e Ni_{cfc} (b); ^[15] (G) rGO (a), SWCNT (b) dois tipos de MWCNT (c, d) sobre PET e (H) vidro; ^[12] (I) grafeno. ^[63] Os diferentes filmes nas imagens (A), (B) e (D) correspondem a diferentes proporções de polianilina, e na imagem (E) a diferentes proporções de prata.	42
FIGURA 13. (A) Ilustração da parte interna de uma pilha alcalina de Zn/MnO_2 (adaptado da referência ^[99]). (B) Parte interna de uma bateria de Zn/C (adaptado da referência ^[100]).	43
FIGURA 14. Ilustração de uma bateria de íon lítio constituída de eletrodos de grafite e óxido de cobalto litiados (adaptado da referência ^[101]).	44
FIGURA 15. Voltamogramas cíclicos (A, B e C) e curvas de carga-descarga (D, E e F) de bateria de LiFePO_4 (A e D), capacitor de dupla camada elétrica (EDLC) (B e E) e pseudo-capacitores de Co_3O_4 (C e F) (adaptado das referências ^[2] e ^[105]).	45
FIGURA 16. Dupla camada de Helmholtz (adaptado da referência ^[106]).	46
FIGURA 17. Associação de energia e potência à água de uma garrafa sendo vertida em um copo (adaptado da referência ^[109]).	48
FIGURA 18. Gráfico de Ragone (adaptado da referência ^[2]).	49
FIGURA 19. Influência do tamanho de partícula para o LiFePO_4 no caminho de percolação do Li^+ . No detalhe está a estrutura cristalina do LiFePO_4 , onde o Fe ocupa os sítios octaédricos e o P os sítios tetraédricos.	50
FIGURA 20. Tempo de carga-descarga do nanocompósito de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -CNF e de diferentes tipos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ encontrados nas referências a, ^[112] b, ^[113] c, ^[114] d, ^[115] e ^[116] e f ^[117] (adaptado da referência ^[111]).	51
FIGURA 21. Imagens fotográficas do filme de polianilina/azul da Prússia em solução sob a ação dos potenciais -0,2, 0,2 e 0,6 V. ^[126]	52
FIGURA 22. Cronoamperograma (A) e curva analítica (B) de sensores baseados em nanocompósitos de púrpura de rutênio e nanotubos de carbono, aplicados na detecção de H_2O_2 (adaptado da referência ^[125]).	54
FIGURA 23. Esquema da preparação de filmes finos utilizando o sistema bifásico.	62
FIGURA 24. Esquema da deposição dos filmes finos de SWCNT sobre PET.	64
FIGURA 25. Dispositivos de bateria alcalina utilizando ITO (A) e SWCNT/PET (B) como eletrodos.	64

FIGURA 26. Curvas de TG dos extratos secos das amostras de grafeneto preparadas em NMP (a) e THF (b). Os termogramas foram obtidos em atmosfera de argônio com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	70
FIGURA 27. Imagens de MET (A e B) e AFM (C e D) dos grafenetos preparados em NMP (A e C) e THF (B e D). No detalhe de (C) e (D) estão os perfis de altura.	70
FIGURA 28. Imagens de MEV dos grafenetos preparados utilizando NMP (A) e THF (B).	71
FIGURA 29. Espectros de UV-Vis das soluções de grafeneto em NMP (A) e THF (B), isoladas (a) e após serem expostas ao ar por 1 (b), 5 (c), 30 (d) e 90 minutos (e).	71
FIGURA 30. Espectros de UV-Vis das dispersões NiG-NMP-1 (A), NiG-NMP-2 (B), NiG-NMP-3 (C), NiG-NMP-4 (D), NiG-THF-1 (E), NiG-THF-2 (F), NiG-THF-3 (G) e NiG-THF-4 (H) em atmosfera inerte (a) e após exposição ao ar por 1 (b), 5 (c), 30 (d) e 90 minutos (e).	72
FIGURA 31. Espectros de XPS do NiG-THF-3 em toda faixa de energia (A) e na faixa de energia de ligação do Ni 2p (B), C 1s (C) e K 2s (D).	74
FIGURA 32. Imagens de MET do NiG-NMP-1 (A, B e C), NiG-NMP-2 (D, E e F), NiG-NMP-3 (G, H e I) e NiG-NMP-4 (J, K e L). As imagens em campo escuro (B, E, H e K) correspondem as mesmas regiões das imagens de campo claro (A, D, G e J). Foi utilizada uma voltagem de 75 kV.	75
FIGURA 33. Imagens de MET do NiG-THF-1 (A, B e C), NiG-THF-2 (D, E e F), NiG-THF-3 (G, H e I) e NiG-THF-4 (J, K e L). As imagens em campo escuro (B, E, H e K) correspondem as mesmas regiões das imagens de campo claro (A, D, G e J). As imagens foram obtidos com voltagem de 75 kV.	76
FIGURA 34. Histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel das amostras NiG-NMP-1 (A), NiG-NMP-2 (B), NiG-NMP-3 (C), NiG-NMP-4 (D), NiG-THF-1 (E), NiG-THF-2 (F), NiG-THF-3 (G) e NiG-THF-4 (H).	77
FIGURA 35. Imagem de MEV do NiG-NMP-4 (A). Espectro de EDS (B) da região em (A). (C) Análise da seção transversal em (A) utilizando os sinais de C, O e Ni. O sinal do Si presente no espectro de EDS é referente ao substrato utilizado. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.....	78

- FIGURA 36. (A) 150° voltamograma do grafeneto (a), **NiG-NMP-1** (b), **NiG-NMP-2** (c), **NiG-NMP-3** (d), **NiG-NMP-4** (e) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f), e (B) grafeneto (a), **NiG-THF-1** (b), **NiG-THF-2** (c), **NiG-THF-3** (d), **NiG-THF-4** (e) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f) e. Os detalhes referem-se às correntes de pico anódico por número de ciclos. Os voltamogramas foram obtidos a 50 mV s^{-1} em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$78
- FIGURA 37. Corrente de pico anódico e catódico em função de $v^{1/2}$ para os materiais obtidos em NMP (A) e em THF (B). Todas as medidas foram realizadas em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$79
- FIGURA 38. (A) Espectros de EIS do grafeneto (a), **NiG-NMP-1** (b), **NiG-NMP-2** (c), **NiG-NMP-3** (d), **NiG-NMP-4** (e) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f), e (B) grafeneto (a), **NiG-THF-1** (b), **NiG-THF-2** (c), **NiG-THF-3** (d), **NiG-THF-4** (e), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f). No detalhe em (B) está o circuito equivalente adotado. Os espectros foram obtidos utilizando um potencial base de 0,39 V, na faixa de frequência de 10^4 a 10^{-1} Hz , com amplitude de potencial de 10 mV e em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$80
- FIGURA 39. DRX das amostras de grafite (a), **Gr-O1** (b), **Gr-O2** (c) e **Gr-O3** (d). Os difratogramas foram normalizados com base no pico em $26,6^\circ$82
- FIGURA 40. Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de grafite (a), **Gr-O1** (b), **Gr-O2** (c) e **Gr-O3** (d). As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de 5°C min^{-1}83
- FIGURA 41. Espectros de FT-IR (A) e espectros Raman (B) do grafite (a), **Gr-O1** (a), **Gr-O2** (b) e **Gr-O3** (c). Os espectros Raman foram registrados utilizando um laser de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$84
- FIGURA 42. Espectros de UV-Vis (A) das dispersões de GO preparadas com 1 (a), 5 (b), 10 (c) e 15 minutos (d) de ultrassom de ponta e com 90 minutos de ultrassom de banho (e) a partir do **Gr-O1**. Absorbância da banda em 230 nm (B) dos espectros em (A).85
- FIGURA 43. Espectros de UV-Vis (A) das dispersões de GO em H_2O (a, b, c) e em etileno glicol (d, e, f) a partir das amostras **Gr-O1** (a, d), **Gr-O2** (b, e) e **Gr-O3** (c, f). Absorbância em 230 nm (B) normalizada pela concentração de Gr-O de partida, 1 (■) ou 3 (●) mg mL^{-1} , para as dispersões de GO em H_2O . Foto das dispersões (C) de GO em H_2O partindo de 1 mg mL^{-1} de Gr-O.86

FIGURA 44. DRX das amostras de GO1 (a), GO2 (b) e GO3 (c). O pico em torno de 38° é referente ao substrato utilizado.	87
FIGURA 45. Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de GO1 (a), GO2 (b) e GO3 (c). As análises foram feitas em ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	88
FIGURA 46. Espectros de FT-IR (A) e espectros Raman (B) das amostras de GO1 (a), GO2 (b) e GO3 (c). Os espectros Raman foram registrados utilizando um laser de $\lambda = 632,8$ nm.	89
FIGURA 47. Imagens de MEV utilizando detector de elétrons secundários do GO1 (A), GO2 (B) e GO3 (C). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.	90
FIGURA 48. Foto das redispersões feitas com as amostras de GO1 secas em diferentes temperaturas e da dispersão original (branco) em H ₂ O, assim que preparadas (A) e após 24 horas em repouso (B). Espectros de UV-Vis (C) das dispersões obtidas com as amostras de GO secas a 50 (—), 80 (—), 110 (—) e 140 °C (—) assim que preparadas (—) e após 24 horas em repouso (- - -). Absorbância em 230 nm (D) das dispersões assim que preparadas (■) e após 24 horas (●).	90
FIGURA 49. Espectros de FT-IR (A) dos sólidos de GO1 secos a 50 (a), 80 (b), 110 (c) e 140 °C (d). DRX (B) das amostras rGO1 (a), rGO2 (b) e rGO3 (c). O pico do alumínio nos difratogramas é devido ao substrato utilizado...	91
FIGURA 50. Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de rGO1 (a), rGO2 (b) e rGO3 (c). Os termogramas foram obtidos em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	92
FIGURA 51. Espectros de FT-IR (A) e espectros Raman (B) das amostras de rGO1 (a), rGO2 (b) e rGO3 (c). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser de $\lambda = 632,8$ nm.	93
FIGURA 52. Imagens de MEV utilizando detector de elétrons secundários (A) e imagens de AFM (B) do rGO1 . Perfil de altura (C) da secção transversal em (B). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV para a aquisição da imagem de MEV.	94
FIGURA 53. DRX (A) e espectros Raman (B) do rGONi-2 (a), rGONi-1 (b), rGO (c) e GO3 (d). Os espectros Raman foram registrados utilizando um laser de $\lambda = 514,5$ nm.	94

FIGURA 54. Espectros de FT-IR (A) e curvas de TG (B) do rGONi-2 (a), rGONi-1 (b), rGO (c) e GO3 (d). As análises de TG foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	95
FIGURA 55. Curvas de DTG (A) e curvas de DSC (B) do rGONi-2 (a), rGONi-1 (b), rGO (c) e GO3 (d). As medidas foram executadas em ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	96
FIGURA 56. Imagens de MEV do rGONi-1 utilizando detector de elétrons secundários (A) e detector de elétrons retroespalhados (B). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.....	97
FIGURA 57. Imagens de MEV do rGONi-2 utilizando detector de elétrons secundários. As imagens foram registradas utilizando voltagem de 10 kV.....	98
FIGURA 58. Espectros de EDS (A), normalizados pelo pico do C, do rGONi-2 (a), rGONi-1 (b) e rGO (c). 150 ^{os} voltamogramas cíclicos (B) dos filmes de rGONi-2 (a) e rGONi-1 (b) em NaOH 1 mol L^{-1} utilizando velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	99
FIGURA 59. DRX do GO3 (a), rGO (b), rGONi(OH)₂-1 (c), rGONi(OH)₂-2 (d), rGONi(OH)₂-3 (e), rGONi(OH)₂-4 (f) e do Ni(OH)₂ (g). Os símbolos ●, ■ e * indicam picos atribuídos ao GO, rGO e ao halo amorfo do vidro, respectivamente.....	102
FIGURA 60. Espectros Raman (A) e espectros de FT-IR (B) do GO3 (a), rGO (b), rGONi(OH)₂-1 (c), rGONi(OH)₂-2 (d), rGONi(OH)₂-3 (e), rGONi(OH)₂-4 (f), Ni(OH)₂ (g) e do etileno glicol (h). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser de $\lambda = 514,5\text{ nm}$	102
FIGURA 61. Curvas de TG (A), DTG (B) e DSC (C) do GO3 (a), rGO (b), rGONi(OH)₂-1 (c), rGONi(OH)₂-2 (d), rGONi(OH)₂-3 (e), rGONi(OH)₂-4 (f) e do Ni(OH)₂ (g). Essas análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	105
FIGURA 62. Curvas de TG (A), DTG (B) e DSC (C) do GO (a) e dos rGOs obtidos a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) e $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c). As análises foram executadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	106
FIGURA 63. Espectros de EDS (A) do GO3 (a), rGO (b), rGONi(OH)₂-1 (c), rGONi(OH)₂-2 (d), rGONi(OH)₂-3 (e), rGONi(OH)₂-4 (f) e Ni(OH)₂ (g). Razões das áreas dos picos (B) atribuídos ao Ni, C e O em função da	

porcentagem de Ni(OH)_2 obtida pelo TG. Os espectros em (A) foram normalizados pelo pico do C. Para a aquisição desses espectros foi utilizada uma voltagem de 10 kV e uma magnificação de 10 mil vezes.

.....	107
FIGURA 64. Imagens de MEV do Ni(OH)_2 (A e B) e rGONi(OH)_{2-4} (C e D). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.....	108
FIGURA 65. Imagens de MEV do rGONi(OH)_{2-3} (A), rGONi(OH)_{2-2} (B), rGONi(OH)_{2-1} (C) e rGO (D). A voltagem de 10 kV foi empregada para a obtenção das imagens.	109
FIGURA 66. Imagens de MET do branco de Ni(OH)_2 . Foi utilizada uma voltagem de 120 kV.	110
FIGURA 67. Imagem de MET do rGONi(OH)_{2-4} (A) e histograma de distribuição de tamanho (B) das nanopartículas de Ni(OH)_2 . Essa imagem foi obtida com voltagem de 120 kV.....	110
FIGURA 68. Imagens de MET do rGONi(OH)_{2-3} . As flechas em (B) indicam as nanopartículas de Ni(OH)_2 . Foi utilizada uma voltagem de 120 kV.....	111
FIGURA 69. Imagens fotográficas dos filmes finos de Ni(OH)_2 (A), rGONi(OH)_{2-4} (B), rGONi(OH)_{2-3} (C), rGONi(OH)_{2-2} (D), rGONi(OH)_{2-1} (E) e rGO (F) depositados sobre substratos de vidro. Espessura e porcentagem de transmitância em 550 nm (G) dos filmes finos em função da porcentagem de Ni(OH)_2 obtida pelas medidas de TG.	112
FIGURA 70. Espectros de UV-Vis do rGO (a), rGONi(OH)_{2-1} (b), rGONi(OH)_{2-2} (c), rGONi(OH)_{2-3} (d), rGONi(OH)_{2-4} (e) e Ni(OH)_2 (f).	112
FIGURA 71. Imagens de MEV do filme de Ni(OH)_2 sobre ITO. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.....	113
FIGURA 72. Imagens de MEV do filme de rGONi(OH)_{2-4} sobre ITO. A voltagem empregada foi de 10 kV.	114
FIGURA 73. Imagens de MEV dos filmes de rGONi(OH)_{2-3} (A e B), rGONi(OH)_{2-2} (C e D) e rGONi(OH)_{2-1} (E e F) sobre ITO. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.	115
FIGURA 74. Imagens de MEV do filme de rGO (A e B) sobre ITO. As imagens foram obtidas com voltagem de 10 kV.	116
FIGURA 75. Espectros de EDS (A e C) e imagem de MEV (B) do filme de rGONi(OH)_{2-4} sobre ITO. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.	116

- FIGURA 76. 150^{os} voltamogramas cíclicos (A), gráficos de corrente (B), corrente normalizada pela porcentagem de Ni(OH)₂ (C) e potencial de pico anódico (D) em função do número de ciclos dos filmes de **rGO** (a), **rGONi(OH)₂-1** (b), **rGONi(OH)₂-2** (c), **rGONi(OH)₂-3** (d), **rGONi(OH)₂-4** (e) e **Ni(OH)₂** (f) em NaOH 1 mol L⁻¹ utilizando velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 117
- FIGURA 77. Imagens de MEV dos filmes de **Ni(OH)₂** (A), **rGONi(OH)₂-4** (B), **rGONi(OH)₂-3** (C), **rGONi(OH)₂-2** (D) e **rGONi(OH)₂-1** (E) sobre ITO após os 150 ciclos voltamétricos. Foi empregada uma voltagem de 10 kV. 120
- FIGURA 78. DRX dos filmes de **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-4** (b) **rGONi(OH)₂-3** (c), **rGONi(OH)₂-2** (d), **rGONi(OH)₂-1** (e) e **rGO** (f) não ciclados (—) e após a ciclagem (—). 121
- FIGURA 79. Corrente de pico em função de $v^{1/2}$ dos filmes de **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-4** (b) **rGONi(OH)₂-3** (c), **rGONi(OH)₂-2** (d) e **rGONi(OH)₂-1** (e). 122
- FIGURA 80. Voltamogramas cíclicos sem analito (a) e na presença de 1 (b), 2 (c) e 3 mmol L⁻¹ de glicerol (d) dos filmes de **rGONi(OH)₂-4** (A), **rGONi(OH)₂-3** (B) e **Ni(OH)₂** (C). Essas medidas foram realizadas em NaOH 1 mol L⁻¹ e na velocidade de 50 mV s⁻¹. 123
- FIGURA 81. Cronoamperogramas dos filmes de **rGONi(OH)₂-4** (A), **rGONi(OH)₂-3** (B) e **Ni(OH)₂** (C) com 4 adições de 100 μmol L⁻¹ de glicerol sob os potenciais de 0,4 V (a), 0,45 (b) e 0,5 V (c). Sensibilidade em função do potencial de cronoamperometria usado para a detecção de glicerol (D) dos filmes de **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-3** (b) e **rGONi(OH)₂-4** (c). 125
- FIGURA 82. Cronoamperogramas dos filmes de **rGONi(OH)₂-4** (A), **rGONi(OH)₂-3** (B) e **Ni(OH)₂** (C) com adições de glicerol na faixa de 10 a 800 μmol L⁻¹, sob potencial de 0,45 V. Curvas analíticas (D) construídas a partir dos cronoamperogramas do **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-3** (b) e **rGONi(OH)₂-4** (c). 127
- FIGURA 83. Espectros de UV-Vis dos filmes de **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-4** (b) e **rGONi(OH)₂-3** (c) aplicando 0,1 (—) e 0,5 V (—). 128

- FIGURA 84. Variação de transmitância em função do tempo (A) e cronoamperograma (B) dos filmes de **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂₋₃** (b) e **rGONi(OH)₂₋₄** (c) aplicando 0,1 e 0,5 V, para os primeiros três ciclos. 129
- FIGURA 85. Porcentagem de transmitância em função do tempo (A) e variação da porcentagem de transmitância em função do número de ciclos (B) para 100 ciclos amperométricos aplicando-se 0,1 e 0,5 V. (a), (b) e (c) representam os filmes de **Ni(OH)₂**, **rGONi(OH)₂₋₃** e **rGONi(OH)₂₋₄**, respectivamente. 130
- FIGURA 86. Curvas de descarga (A-E) utilizando correntes de carga-descarga de 0,82 (a), 1,65 (b), 3,29 (c), 4,94 (d) e 8,24 A g⁻¹ (e). (F) Tempo de descarga em função da corrente de carga-descarga. Os gráficos e curvas (A e a), (B e b), (C e c), (D e d) e (E e e) são referentes aos filmes de **Ni(OH)₂**, **rGONi(OH)₂₋₄**, **rGONi(OH)₂₋₃**, **rGONi(OH)₂₋₂** e **rGONi(OH)₂₋₁**, respectivamente. As medidas foram realizadas em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. 132
- FIGURA 87. Gráfico de potência em função da energia do **rGONi(OH)₂₋₁** (★), **rGONi(OH)₂₋₂** (★), **rGONi(OH)₂₋₃** (★), **rGONi(OH)₂₋₄** (★) e **Ni(OH)₂** (★), e de trabalhos da literatura de nanopartículas de Ni(OH)₂ (a,^[77] j,^[176] l),^[50] nanocompósitos de carvão ativado-NiO-Ni(OH)₂ (b),^[177] rGO-NiO-Ni(OH)₂ (c),^[177] MWCNT-NiO-Ni(OH)₂ (d),^[177] SWCNT-NiO-Ni(OH)₂ (e),^[177] rGO-Ni(OH)₂ (f,^[178] g,^[75] i,^[77] k,^[74] e Ni(OH)₂ substituído com alumínio (h)^[179] em diferentes correntes aplicadas. Também estão graficadas regiões das respostas esperadas para EDLC, supercapacitores e baterias. 134
- FIGURA 88. Capacidade em função do número de ciclos utilizando corrente de carga-descarga de 8,24 A g⁻¹ para os filmes de **rGONi(OH)₂₋₂** (a), **rGONi(OH)₂₋₃** (b), **rGONi(OH)₂₋₄** (c) e **Ni(OH)₂** (d). Foram empregados 2000 ciclos de carga-descarga em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. 135
- FIGURA 89. Voltamogramas cíclicos dos filmes de **Ni(OH)₂** (A), **rGONi(OH)₂₋₄** (B) e **rGONi(OH)₂₋₃** (C) após 150 ciclos voltamétricos (a) e após 2000 ciclos de carga-descarga (b). Os voltamogramas foram registrados a 50 mV s⁻¹ em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. 136

FIGURA 90. Espectros de EIS dos filmes de Ni(OH)₂ (a), rGONi(OH)₂-4 (b) e rGONi(OH)₂-3 (c) após 150 ciclos voltamétricos (A e B) e após 2000 ciclos de carga-descarga (C). O detalhe em (B) representa o circuito equivalente utilizado. Todas as medidas foram realizadas utilizando um potencial de 0,39 V, na faixa de frequência de 10 ⁴ a 10 ⁻¹ Hz, com amplitude de potencial de 10 mV e em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	137
FIGURA 91. DRX dos filmes de Ni(OH)₂ (a), rGONi(OH)₂-4 (b) e rGONi(OH)₂-3 (c) após 150 ciclos voltamétricos (—) e após 2000 ciclos de carga-descarga (—).	137
FIGURA 92. Imagens fotográficas do ITO limpo (A) e dos filmes de rGONi(OH)₂-4 com uma (B), duas (C), três (D) e quatro camadas (E). Transmitância e absorbância em 550 nm em função do número de camadas (F) do filme de rGONi(OH)₂-4	138
FIGURA 93. 150 ^{os} voltamogramas cíclicos (A) do filme de rGONi(OH)₂-4 com uma (a), duas (b), três (c) e quatro camadas (d). Tempo de descarga e capacidade (B) do filme de rGONi(OH)₂-4 com várias camadas.	139
FIGURA 94. 2 ^o voltamograma do filme de rGONi(OH)₂-4 em solução de LiClO ₄ 1 mol L ⁻¹ em carbonato de propileno a 1 mV s ⁻¹	140
FIGURA 95. DRX (A) e espectro Raman (B) do CA. O espectro Raman foi adquirido utilizando um laser de λ = 632,8 nm.....	141
FIGURA 96. Curvas de TG/DTG (A) e DSC (B) do CA. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min ⁻¹	142
FIGURA 97. Imagem fotográfica do filme de CA sobre ITO.....	143
FIGURA 98. Imagens de MEV do filme de CA utilizando 10 mg de material. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.....	143
FIGURA 99. Voltamogramas cíclicos dos filmes de CA (—) e rGONi(OH)₂-4 (—) a 50 mV s ⁻¹ em NaOH 1 mol L ⁻¹	144
FIGURA 100. Foto (A) e ilustração (B) do dispositivo assimétrico rGONi(OH)₂-4 /CA.	144
FIGURA 101. Voltamogramas cíclicos (A) do dispositivo rGONi(OH)₂-4 /CA a 5 mV s ⁻¹ . Comparação (B) do 30 ^o ciclo do dispositivo (a) e do voltamograma do rGONi(OH)₂-4 em solução (b), ambos a 5 mV s ⁻¹ em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹ . Em (A) estão apresentados o 1 ^o (—), 5 ^o (—), 10 ^o (—), 20 ^o (—) e 30 ^o ciclo (—).....	145

FIGURA 102. Curvas de carga-descarga (A) e tempo de descarga (B) para o dispositivo rGONi(OH)₂-4/CA utilizando corrente de 7 μA e em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	146
FIGURA 103. Curvas de descarga para o dispositivo rGONi(OH)₂-4/CA (A) e para o filme rGONi(OH)₂-4 em solução com sistema de 3 eletrodos (B) utilizando as correntes de 7 (a), 28 (b), 70 (c), 105 (d) e 280 μA (e), em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	146
FIGURA 104. 30º ciclo voltamétrico a 5 mV s ⁻¹ (A) e curva de descarga a 7 μA (B) para o dispositivo rGONi(OH)₂-4/ITO , em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	147
FIGURA 105. 30 ^{os} voltamogramas cíclicos (A) e corrente de pico anódico em função do número de ciclos (B) para os dispositivos construídos com os filmes CA/2mg (a), CA/1cam/10mg (b) e CA/2cam/10mg (c). As voltametrias foram feitas a 5 mV s ⁻¹ e em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	148
FIGURA 106. Capacidade em função da corrente de carga-descarga (A) dos dispositivos construídos com os filme de CA/2mg (a), CA/1cam/10mg (b) e CA/2cam/10mg (c), e do filme de rGONi(OH)₂-4 em solução com sistema de três eletrodos. Capacidade em função do número de ciclos (B) para o dispositivo com filme de CA/2cam/10mg utilizando uma corrente de 70 μA . Todas as medidas foram executadas em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	149
FIGURA 107. Imagem fotográfica dos 4 dispositivos conectados em série acendendo um LED (A). Curva de descarga (B) de um dispositivo (a) e 4 dispositivos conectados em série (b), utilizando uma corrente de 70 μA . As análise foram feitas em meio de NaOH 1 mol L ⁻¹	150
FIGURA 108. Imagens fotográficas do PET (A), SWCNT/PET (B) e rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET (C).	151
FIGURA 109. Imagens de MEV do filme de SWCNT sobre PET. As imagens foram registradas com voltagem de 10 kV.	151
FIGURA 110. Imagens de MEV do filme de rGONi(OH)₂-4 sobre o SWCNT/PET. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.	152
FIGURA 111. 30 ^{os} voltamogramas cíclicos (A) dos filmes rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET com dimensões de 1 x 0,5 (a), 1,5 x 0,5 (b) e 2,5 x 0,5 cm (c) e do filme SWCNT/PET 1 x 0,5 cm (d). Voltamogramas cíclicos (B) dos filmes rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET 1 x 0,5 cm (a) e rGONi(OH)₂-	

4/ITO (b). Os filmes de **rGONi(OH)₂-4**/SWCNT/PET 1,5 x 0,5 e 2,5 x 0,5 cm tiveram uma área imersa em solução de 0,5 cm², enquanto o filme de 1 x 0,5 cm foi imerso 0,25 cm². Os valores de corrente foram normalizados pela área de filme em solução. Todos os voltamogramas cíclicos foram obtidos a 10 mV s⁻¹ e em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. 153

FIGURA 112. Curvas de descarga dos filmes **rGONi(OH)₂-4**/SWCNT/PET com dimensões de 1 x 0,5 (----), 1,5 x 0,5 (.....) e 2,5 x 0,5 cm (—) e do filme **rGONi(OH)₂-4**/ITO (----) utilizando correntes de carga-descarga de 7 (—) e 70 µA (—). 154

FIGURA 113. Imagem fotográfica (A) e ilustração (B) do dispositivo utilizando PET. 154

FIGURA 114. (A) 30^{os} voltamogramas cíclicos a 5 mV s⁻¹ e (B) curva de descarga a 7 µA para os dispositivos preparados sobre ITO (a) e PET (b). Essas medidas foram executadas em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. 155

FIGURA 115. Imagem fotográfica do dispositivo construído em PET. 156

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PERDA DE MASSA (TG) E TEMPERATURA MÉDIA (DTG) DOS QUATRO EVENTOS OBSERVADOS NAS CURVAS DE TG DAS AMOSTRAS Gr-O1 , Gr-O2 E Gr-O3	84
TABELA 2. PERDA DE MASSA (TG) E TEMPERATURA MÉDIA (DTG) DOS TRÊS EVENTOS OBSERVADOS NAS CURVAS DE TG DO GO1 , GO2 E GO3	88
TABELA 3. PERDA DE MASSA (TG) E TEMPERATURA MÉDIA (DTG) DOS TRÊS EVENTOS OBSERVADOS NAS CURVAS DE TG DAS AMOSTRAS rGO1 , rGO2 E rGO3	92
TABELA 4. PERDA DE MASSA (TG), PORCENTAGENS DE NÍQUEL METÁLICO E NiO, E TEMPERATURA MÉDIA DE OXIDAÇÃO DO CARBONO (DTG E DSC) DAS AMOSTRAS DE rGONi-2 , rGONi-1 , rGO E GO3	97
TABELA 5. DADOS OBTIDOS POR TG, DTG e DSC (FIGURA 61) DAS AMOSTRAS DE rGONi(OH)₂	105
TABELA 6. VALORES DE ΔE PARA O PROCESSO REDOX Ni(OH)₂/NiOOH DOS NANOCOMPÓSITOS rGONi(OH)₂ E DE DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.	119
TABELA 7. SISTEMA DE ANÁLISE, FAIXA LINEAR DE DETECÇÃO, LD E LQ DOS FILMES FINOS DESENVOLVIDOS NESSE TRABALHO E DE TRABALHOS DA LITERATURA.	127
TABELA 8. PARÂMETROS ELETROCRÔMICOS DOS FILMES FINOS COMPARADOS COM ALGUNS DADOS DA LITERATURA.	130

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM	<i>Atomic force microscopy</i> – Microscopia de força atômica
β_{mc}	Fase β “mal cristalizada”
CA	Carbono ativado
ccc	Cúbica de corpo centrado
cfc	Cúbica de face centrada
CNF	<i>Carbon nanofibers</i> – Nanofibras de carbono
CTAB	<i>Cetyltrimethyl ammonium bromide</i> – Brometo de cetiltrimetil amônio
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> – Deposição química de vapor
DO	Densidade ótica
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> – Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
DRX	Difração de raios X
EDLC	<i>Electric double-layer capacitor</i> – Capacitor de dupla camada elétrica
FEG	<i>Field emission gun</i> – Canhão de emissão de campo
FIA	<i>Flow injection analysis</i> – Análise por injeção em fluxo
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GIC	<i>Graphite intercalation compound</i> – Composto de grafite intercalado
GO	Óxido de grafeno
GO1	GO preparado a partir do Gr-O1
GO2	GO preparado a partir do Gr-O2
GO3	GO preparado a partir do Gr-O3
Gr-O	Óxido de grafite
Gr-O1	Gr-O obtido com banho de gelo e 75 minutos de reação
Gr-O2	Gr-O obtido sem banho de gelo e 75 minutos de reação
Gr-O3	Gr-O obtido sem banho de gelo e 180 minutos de reação
hex	Hexagonal
HMT	Hexametilenotetramina
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i> – Nanotubos de carbono de várias paredes
η_{cla}	Eficiência eletrocromica do processo de clareamento
η_{esc}	Eficiência eletrocromica do processo de escurecimento
Ni _{ccc}	Níquel com estrutura cúbica de corpo centrado
Ni _{cfc}	Níquel com estrutura cúbica de face centrada
Ni _{hex}	Níquel com estrutura hexagonal
NiG-NMP-1	Amostra sintetizada em NMP com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/1,5
NiG-NMP-2	Amostra sintetizada em NMP com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/4,4
NiG-NMP-3	Amostra sintetizada em NMP com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/8,8
NiG-NMP-4	Amostra sintetizada em NMP com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/13,1
NiG-THF-1	Amostra sintetizada em THF com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/0,7
NiG-THF-2	Amostra sintetizada em THF com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/2
NiG-THF-3	Amostra sintetizada em THF com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/4,1
NiG-THF-4	Amostra sintetizada em THF com proporção $\text{C}_8^-/\text{Ni}^{2+}$ 1/6,1
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
PEG	Polietilenoglicol
PET	Politereftalato de etileno
PVP	Poli(vinil)pirrolidona
Q _{cla}	Carga do processo de clareamento
Q _{esc}	Carga do processo de escurecimento
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGO1	rGO obtido a partir do GO1
rGO2	rGO obtido a partir do GO2
rGO3	rGO obtido a partir do GO3
rGONi-1	Amostra preparada a 198 °C com proporção mássica GO/Ni ²⁺ 1/0,1
rGONi-2	Amostra preparada a 198 °C com proporção mássica GO/Ni ²⁺ 1/0,5
rGONi(OH) ₂ -4	Amostra preparada a 190 °C com proporção mássica GO/Ni ²⁺ 1/1
rGONi(OH) ₂ -3	Amostra preparada a 190 °C com proporção mássica GO/Ni ²⁺ 1/0,5
rGONi(OH) ₂ -2	Amostra preparada a 190 °C com proporção mássica GO/Ni ²⁺ 1/0,25

rGONi(OH) ₂ -1	Amostra preparada a 190 °C com proporção mássica GO/Ni ²⁺ 1/0,1
SEI	<i>Solid electrolyte interface</i> – Interface de eletrólito sólido
SERS	<i>Surface-enhanced Raman spectroscopy</i> – Espectroscopia Raman intensificada por superfície
SWCNT	<i>Single-walled carbon nanotubes</i> – Nanotubos de carbono de parede única
τ_{cla}	Tempo de resposta de clareamento
τ_{esc}	Tempo de resposta de escurecimento
THF	Tetraidrofurano
TG	Análise térmica
TOP	<i>n-trioctylphosphine</i> - n-trioctilfosfina
XPS	<i>X ray photoelectron spectroscopy</i> - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL	28
1.2 NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH) ₂	32
1.3 GRAFENO	36
1.4 NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/Ni E GRAFENO/Ni(OH) ₂	39
1.5 FILMES FINOS	41
1.6 BATERIAS	43
1.7 ELETROCROMISMO	51
1.8 SENSORES ELETROQUÍMICOS	53
2 OBJETIVOS	56
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	56
3 EXPERIMENTAL	58
3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS COM GRAFENO UTILIZANDO SOLUÇÕES DE GRAFENETO	58
3.2 ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE ATRAVÉS DO MÉTODO HUMMERS MODIFICADO	59
3.3 ESFOLIAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE (Gr-O) A ÓXIDO DE GRAFENO (GO)	60
3.4 ESTUDO DA REDISPERSÃO	60
3.5 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) A ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)	61
3.6 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS COM rGO PELO MÉTODO POLIOL	61
3.7 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	62
3.8 CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ASSIMÉTRICOS	64
3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/Ni UTILIZANDO SOLUÇÕES DE GRAFENETO	69
4.2 ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE ATRAVÉS DO MÉTODO HUMMERS MODIFICADO, ESFOLIAÇÃO DO Gr-O A GO, ESTUDO DA REDISPERSÃO DO GO E REDUÇÃO DO GO A rGO	81
4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS rGO/Ni OBTIDOS PELO MÉTODO POLIOL A 198 °C	94
4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS rGO/Ni(OH) ₂ PELO MÉTODO POLIOL.....	100
4.5 APLICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE rGO/Ni(OH) ₂ COMO SENSORES PARA GLICEROL	122
4.6 APLICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE rGO/Ni(OH) ₂ COMO ELETRODOS PARA DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS	128
4.7 APLICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE rGO/Ni(OH) ₂ COMO ELETRODOS PARA BATERIAS ALCALINAS	131
4.8 CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ASSIMÉTRICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	141
5 CONCLUSÕES	157
REFERÊNCIAS.....	160
ANEXO I.....	179

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem se demonstrado uma demanda crescente para materiais em escala nanométrica (nanomateriais), devido ao fato de que, abaixo de um tamanho crítico, materiais que anteriormente apresentavam propriedades definidas e conhecidas passam a exibir propriedades diferenciadas,^[1] abrindo as portas de um mundo até então inexplorado. A gama de possibilidades é imensa, uma vez que abaixo do tamanho crítico, diferentes tamanhos de partícula, bem como modificações na forma das mesmas, podem levar a mudanças significativas nas propriedades do nanomaterial. Ela torna-se ainda maior quando diferentes materiais são combinados, dando origem aos nanocompósitos, os quais manifestam uma combinação das propriedades que os materiais isolados apresentam, bem como propriedades sinérgicas, diferentes das que seus constituintes isolados possuem.^[1]

Com relação aos diversos campos de aplicação, a área de dispositivos de armazenamento de energia merece destaque, uma vez que é um dos quatro pilares de um modelo sustentável de geração, distribuição, armazenamento e consumo de energia.^[2] Esses dispositivos abrangem basicamente os capacitores, os supercapacitores e as baterias, os quais apresentam mecanismos singulares para o armazenamento de energia. Os nanomateriais são empregados amplamente nessas três classes de dispositivos, e seu uso levou a um aumento de desempenho expressivo quando comparados com os dispositivos que utilizavam materiais em escala macroscópica.

Outras áreas de elevado interesse científico e tecnológico são as de sensores eletroquímicos e de dispositivos eletrocromáticos. Sensores eletroquímicos são ferramentas muito úteis e viáveis na detecção de várias espécies de interesse ambiental, industrial, farmacêutico, etc. O uso de nanomateriais como sensores propicia diversas vantagens, tais como uma melhora no transporte de massa, alta área superficial efetiva, catálise, entre outras.^[3] Com relação a dispositivos eletrocromáticos, os materiais utilizados exibem uma mudança de absorbância quando submetidos a uma diferença de potencial, fenômeno esse conhecido como eletrocromismo.^[4] Devido à essa propriedade, esses materiais podem ser aplicados em telas de dispositivos eletrônicos, janelas inteligentes, retrovisores de automóveis,

óculos, camuflagem militar, entre outros.^[4-5] Da mesma forma que para as aplicações citadas anteriormente, a utilização de nanomateriais é motivada, pois permite uma economia na quantidade de material utilizado, bem como o aumento no desempenho desses dispositivos.^[6]

Dentre as classes de nanomateriais, as nanopartículas de hidróxidos de metais de transição, como por exemplo o Ni(OH)_2 , são amplamente utilizadas nas aplicações citadas anteriormente. O Ni(OH)_2 em meio alcalino e sob a ação de uma diferença de potencial gera a espécie NiOOH . Este par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ é que permite o uso desse nanomaterial em diversas aplicações, pois esse processo de oxirredução possibilita uma alta capacidade de armazenamento de carga, uma variação expressiva de absorbância e uma espécie altamente reativa (NiOOH), comportamentos requeridos para um bom desempenho em baterias, dispositivos eletrocromicos e sensores, respectivamente.^[4]

Os materiais nanoestruturados de carbono, como por exemplo os nanotubos de carbono e o grafeno, têm sido foco de inúmeros trabalhos científicos. Isso porque esses nanomateriais possuem excelentes propriedades elétricas, mecânicas, óticas, entre outras,^[7] as quais os tornam excelentes candidatos na preparação de nanocompósitos. O uso desses materiais, especialmente o grafeno, em nanocompósitos com Ni(OH)_2 , gera várias vantagens, como o aumento de estabilidade das nanopartículas do hidróxido metálico, o aumento na condutividade do material final e a melhora na resposta catalítica.^[8-10]

Além da escolha das características ideais que o nanomaterial deve apresentar para um bom desempenho em uma determinada aplicação, outro ponto importante é o processamento desse nanomaterial. Há diferentes maneiras de processar nanomateriais a fim de se obter filmes finos, os quais, além de outras vantagens, permitem uma economia de material. Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa (Grupo de Química de Materiais, GQM-UFPR) tem se dedicado ao processamento de diversos nanomateriais na forma de filmes finos, através de uma rota desenvolvida no grupo, baseada em interfaces entre líquidos imiscíveis, visando aplicações em dispositivos fotovoltaicos,^[11] eletrodos condutores,^[12] substratos SERS (*Surface-enhanced Raman spectroscopy* - Espectroscopia Raman intensificada por superfície),^[13] supercapacitores^[14] e sensores eletroquímicos.^[15]

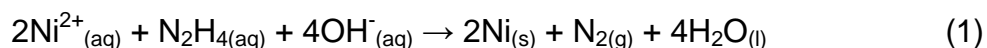
Nesse trabalho de tese, nanocompósitos envolvendo grafeno e espécies de níquel metálico e hidróxido de níquel foram sintetizados, processados na forma de

filmes finos utilizando a técnica de sistema interfacial, e aplicados como eletrodos para baterias, sensores e dispositivos eletrocrômicos. Algumas características desses materiais, bem como a motivação para seu uso nas aplicações citadas, serão detalhadas nos itens subsequentes.

1.1 NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL

O níquel metálico pode assumir três diferentes tipos de estrutura cristalina: cúbica de face centrada (Ni_{fcc}), sendo essa a mais estável nas condições ambientes; hexagonal (Ni_{hex}) e cúbica de corpo centrado (Ni_{bcc}), sendo essas consideradas fases metaestáveis, podendo ser obtidas de forma estável em escala nanométrica utilizando determinados estabilizantes.

Diferentes rotas sintéticas têm sido utilizadas para a obtenção de nanopartículas de Ni_{fcc} . Wu et al.^[16] sintetizaram nanopartículas de Ni_{fcc} com tamanho médio de 12 nm através da redução de cloreto de níquel com hidrazina e hidróxido de sódio em meio de etileno glicol a 60 °C. Nessa rota, a redução do precursor metálico é descrita pela reação (1).



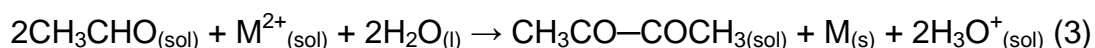
Winnischofer et al.^[17] realizaram a redução de diferentes precursores de níquel (acetilacetonato de níquel e acetato de níquel) em meio de ácido oleico, *n*-trioctilamina, 1,2-dodecanodiol, *n*-trioctilfosfina (TOP – *n*-trioctylphosphine) e difenil éter a 200-250 °C. Nesse trabalho os autores prepararam amostras com tamanhos médios de partícula entre 4 a 16 nm através do controle da proporção precursor metálico/ligante, do tipo de ligante e do tipo de precursor metálico.

Li et al.^[18] sintetizaram nanopartículas de Ni_{fcc} através da redução térmica a 300 °C na presença de H_2 de um suporte de carbono ativado incorporado com niqueloceno. As nanopartículas foram obtidas na ausência de estabilizantes e apresentaram um tamanho médio de 6,3 nm.

Além disso, vários trabalhos merecem destaque, onde diferentes combinações de precursores, solventes e passivantes, em diferentes condições de

temperatura, pressão e efeitos externos (como campo magnético), produzem nanopartículas de Ni_{cfc} com controle de tamanho e forma.^[19-24]

Outra rota muito utilizada é o chamado método poliol. Esse método é muito interessante, pois o próprio solvente pode agir como agente redutor e passivante das nanopartículas. O método poliol foi descrito primeiramente por Fievet et al.^[25] e consiste na redução do íon metálico em meio de um poliálcool (sendo utilizado geralmente o etileno glicol), seguido das etapas de nucleação e crescimento das partículas. Outras vantagens desse método são a facilidade na execução, o elevado rendimento de síntese, e a passivação das partículas simultaneamente às etapas de nucleação e crescimento. A redução do cátion metálico ocorre através das reações (2) e (3):^[26]



No GQM-UFPR uma modificação nessa metodologia foi utilizada para a obtenção de nanopartículas de Ni_{cfc} passivadas ou não por poli(vinil)pirrolidona (PVP), usando NaBH_4 como agente redutor, a 140 °C, partindo de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^[27] Foram preparadas nanopartículas estáveis com tamanho médio entre 3,4 e 3,8 nm, de acordo com a proporção Ni/PVP, como pode ser observado na imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) na FIGURA 1A.^[27]

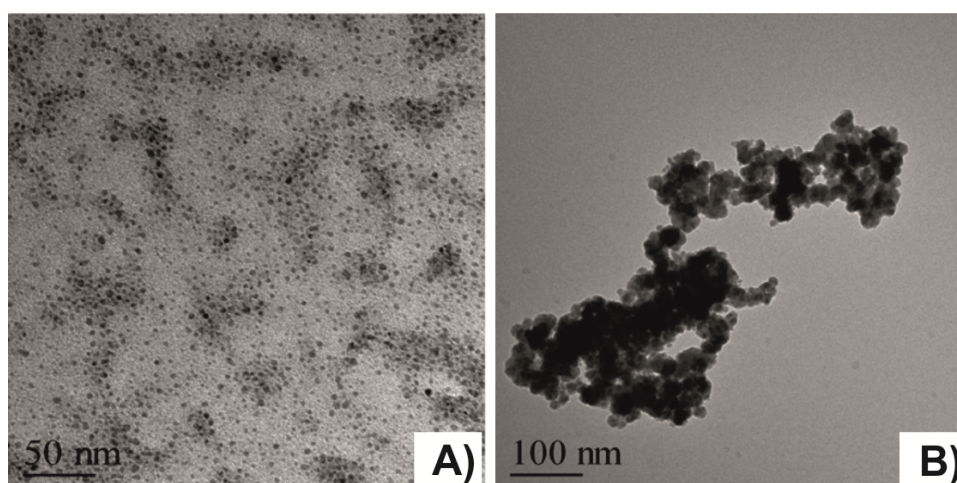


FIGURA 1. Imagens de MET das nanopartículas de Ni_{cfc} sintetizadas na presença (A) e ausência (B) de PVP (adaptado da referência ^[27]).

Na ausência de PVP houve um crescimento de partícula (7,7 nm) e uma aglomeração das mesmas (FIGURA 1B). As nanopartículas de Ni_{cfc} passivadas por PVP geraram dispersões estáveis em etileno glicol e etanol, por exemplo, enquanto que as passivadas apenas por etileno glicol precipitaram. Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS - *X ray photoelectron spectroscopy*) demonstraram que o PVP interage fortemente com as nanopartículas pelos grupos carbonílicos, e o etileno glicol também participa da estabilização dessas partículas. Na ausência do NaBH_4 , a redução do precursor metálico pelo etileno glicol só ocorreu quando não foi utilizado o PVP, a 196 °C, partindo de acetato de níquel.^[28]

Na dissertação de mestrado do autor dessa tese também foi realizada a síntese de nanopartículas de Ni_{cfc} passivadas pelo PVP com adição de NaBH_4 a 140 °C.^[29] Nesse trabalho foi avaliada a proporção precursor metálico/ NaBH_4 , sendo que em maiores quantidade de agente redutor houve uma diminuição do tamanho médio de partícula de 3,4 para 2,2 nm (FIGURA 2). Também foi verificado que a ausência do PVP acarreta em uma oxidação parcial da superfície das nanopartículas.

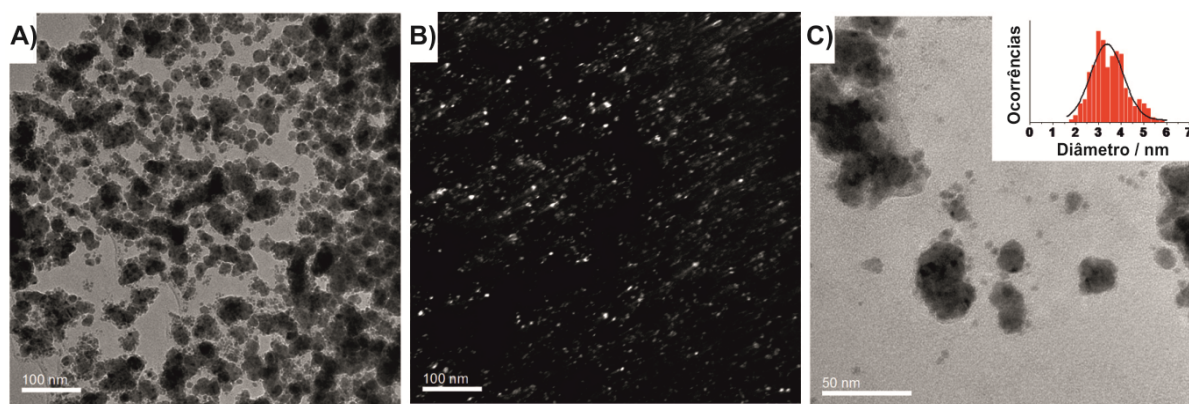


FIGURA 2. Imagens de MET de nanopartículas de Ni_{cfc} na presença de PVP. Em (A) e (C) estão imagens de MET de campo claro e em (B) de campo escuro da mesma região que (A). No detalhe de (C) está um histograma de distribuição de tamanho (adaptado da referência ^[29]).

Nanopartículas de Ni_{cfc} têm sido aplicadas em diferentes áreas, tais como adsorvente de corante para separação magnética,^[30] em dispositivos magnéticos,^[31-32] em célula a combustível,^[33] em sensores,^[34-35] como catalisador para geração de hidrogênio e desidrogenação de moléculas orgânicas,^[18, 20, 36] em baterias,^[37-38] etc. Quando esse material é empregado em meio alcalino, ele gera $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em potencial de circuito aberto,^[39-40] sendo esse o responsável pelas propriedades de interesse na aplicação. Esse comportamento foi observado em um dos trabalhos realizados no

GQM-UFPR, onde nanopartículas de Ni_{cfc} foram utilizadas na modificação de eletrodos de pasta de carbono e aplicadas em meio alcalino para a detecção de glicerol.^[29] Na FIGURA 3A estão os 200 voltamogramas cíclicos aplicados ao eletrodo, bem como a corrente e o potencial de meia onda de pico anódico com a ciclagem, onde verificou-se a contínua formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no eletrodo. Na FIGURA 3B estão apresentados o cronoamperograma e a curva analítica obtidos para a detecção de glicerol, sendo alcançados valores de limite de detecção (LD) de $95 \mu\text{mol L}^{-1}$ e uma ampla faixa linear de 95 a $8000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Também foi analisada a resposta de um eletrodo modificado com níquel metálico macroscópico frente à conversão a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e a oxidação de glicerol (FIGURA 3C), onde foi verificado uma baixa conversão do metal a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e uma baixa resposta eletrocatalítica.

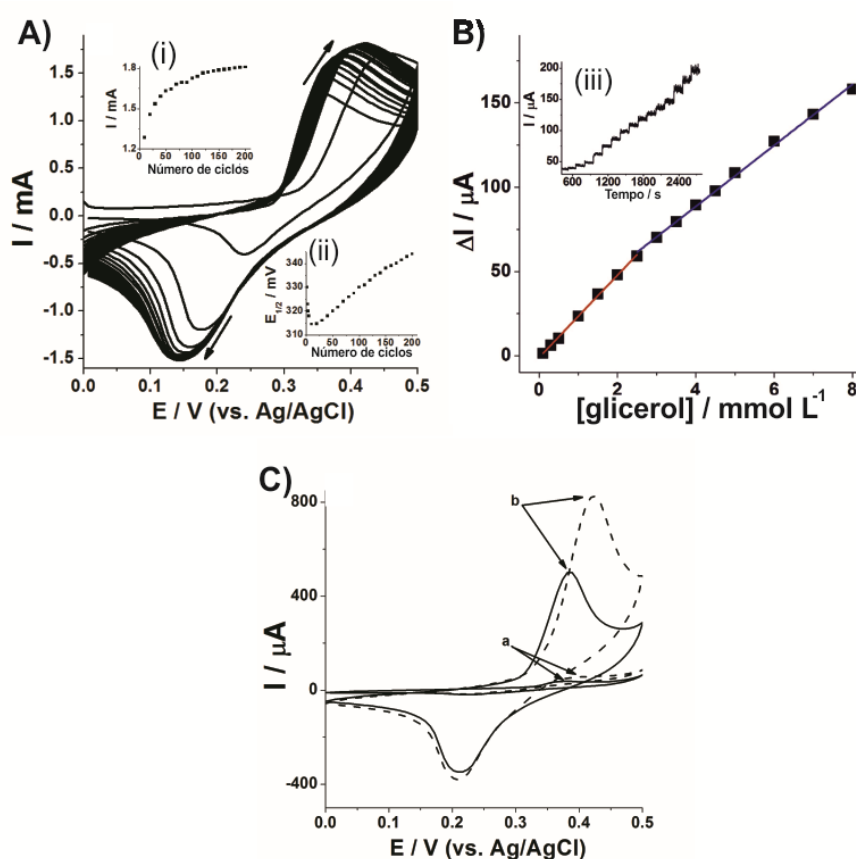


FIGURA 3. 200 voltamogramas cíclicos consecutivos (A) obtidos em meio alcalino do eletrodo de pasta de carbono modificado com Ni_{cfc} e curva analítica (B) para a detecção de glicerol. Voltamogramas cíclicos (C) obtidos do níquel macroscópico (a) e das nanopartículas de Ni_{cfc} (b) na ausência (—) e na presença (---) de glicerol. Em (i) e (ii) estão os valores de corrente e potencial de meia onda de pico anódico com a ciclagem, respectivamente. Em (iii) está o cronoamperograma utilizado para a construção da curva analítica (adaptado da referência ^[29]).

Em outro trabalho desenvolvido no GQM-UFPR,^[15] verificou-se que a estrutura cristalina das nanopartículas de níquel influenciou no tipo do Ni(OH)_2 obtido com a ciclagem do eletrodo, onde nanopartículas de Ni_{hex} geraram Ni(OH)_2 com uma maior reatividade frente a oxidação de glicerol que o formado no eletrodo contendo nanopartículas de Ni_{cfc} .

Assim sendo, as características morfológicas e estruturais das nanopartículas de níquel podem influenciar drasticamente o Ni(OH)_2 formado a partir desse material.

1.2 NANOPARTÍCULAS DE Ni(OH)_2

O Ni(OH)_2 é um material lamelar, podendo assumir as estruturas α e β . As diferenças entre essas duas estruturas cristalinas são o grau de organização das lamelas e as distâncias entre elas, sendo que a fase α apresenta uma maior desorganização e maior distância entre as lamelas. Quando esse material é disposto em meio alcalino e sob a ação de diferença de potencial, ele é oxidado a NiOOH . Assim como o Ni(OH)_2 , o NiOOH também apresenta diferentes estruturas, a γ e a β , onde o γ - NiOOH possui estrutura similar ao α - Ni(OH)_2 . Bode et al.^[41] descreveram a interconversão dessas espécies no diagrama ilustrado na FIGURA 4. Como apresentado na FIGURA 4, o α - Ni(OH)_2 pode ser convertido ao β - Ni(OH)_2 através de sucessivos ciclos de oxirredução ou do envelhecimento em meios fortemente alcalinos.^[42] Já o β - NiOOH pode ser convertido no γ - NiOOH com a repulsão das lamelas quando utilizado sobrepotenciais positivos.^[43]

Devido às diferenças na estrutura dessas fases, esses materiais possuem diferentes reatividades frente ao processo de oxirredução, sendo que o α - Ni(OH)_2 e o γ - NiOOH exibem uma maior eletroatividade, pois a maior desorganização e o maior espaçamento entre as lamelas favorece o acesso dos íons do eletrólito de suporte aos sítios ativos. Esse fenômeno é observado na resposta voltamétrica dessas fases, ilustrado na FIGURA 5. Nota-se que o β - Ni(OH)_2 apresenta picos deslocados e com menor intensidade, demonstrando uma menor quantidade de sítios ativos e maior dificuldade para o acesso a esses sítios.^[44] Essa menor reatividade da fase β - Ni(OH)_2 também reflete na sua capacidade de armazenar

cargas em meio alcalino, onde sua capacidade teórica limite é de 289 mA h g^{-1} , enquanto que a do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ é de 433 mA h g^{-1} .^[45]

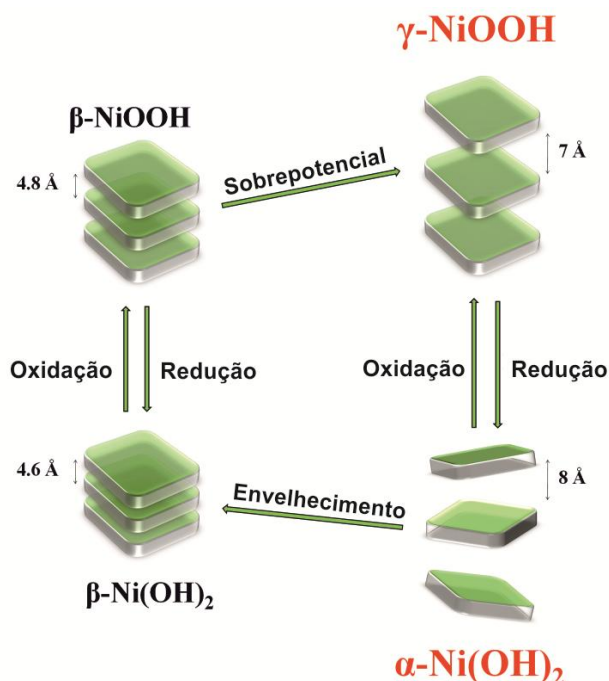


FIGURA 4. Diagrama de Bode (adaptado da referência ^[41]).

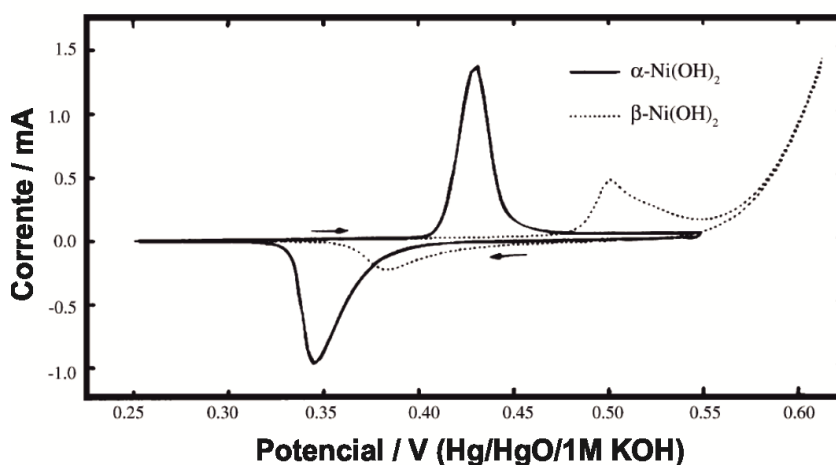
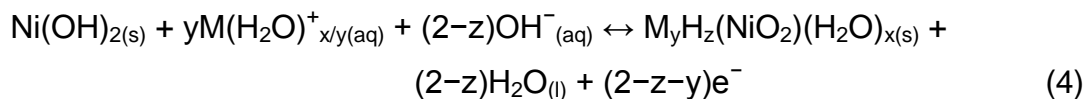


FIGURA 5. Voltamogramas cíclicos do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ em meio de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (adaptado da referência ^[44]).

A reação de oxirredução do Ni(OH)_2 é descrita por Torresi et al.^[46] e está presente na equação (4). O mecanismo foi proposto com base em estudos utilizando microbalança de cristal de quartzo. Nota-se que a reação não se trata apenas da abstração do próton, mas que tanto o cátion do eletrólito de suporte, como moléculas de H_2O de hidratação intercalam no material de partida.



Além das fases α e β -Ni(OH)₂, uma derivação da estrutura β -Ni(OH)₂ foi proposta por Deabate et al.^[47] denominada de fase β “mal cristalizada” (β_{mc}). Essa estrutura apresenta regiões com microdistorções (FIGURA 6) causadas por defeitos estruturais, tais como vacâncias, falhas no empilhamento das lamelas e variações locais de composição. Bernard et al.^[48] avaliaram a reatividade do β -Ni(OH)₂ com diferentes graus de cristalização e verificaram que quanto menor o grau de cristalização, maior a reatividade do material frente ao processo redox.

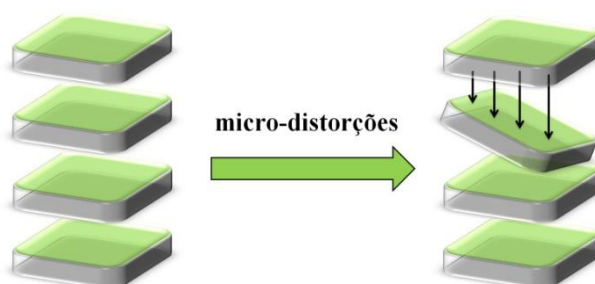


FIGURA 6. Microdistorções presentes no β_{mc} -Ni(OH)₂.

A síntese de nanopartículas de Ni(OH)₂ tem sido realizada de várias formas. A seguir serão apresentadas algumas das rotas descritas na literatura para a obtenção desse nanomaterial. Zhu et al.^[49] sintetizaram nanofolhas de α -Ni(OH)₂ através do aquecimento com micro-ondas por 3 minutos de uma solução de nitrato de níquel e uréia em uma mistura de etileno glicol e água. Esse nanomaterial foi avaliado como ânodo para baterias de íon Li e apresentou altos valores de capacidade, de 635,6 (0,1 A g⁻¹) e 255,9 mA h g⁻¹ (0,6 A g⁻¹).

Sun et al.^[50] obtiveram microesferas de α -Ni(OH)₂ por meio do aquecimento a 95 °C por 5 horas com autoclave de uma solução de cloreto de níquel e hexametenotetramina (HMT) em água. Segundo os autores, as microesferas são constituídas por nanoflocos de α -Ni(OH)₂. Essas microesferas foram aplicadas como cátodo para baterias alcalinas levando a altos valores de capacidade, de 199 (2 A g⁻¹) e 123 mA h g⁻¹ (20 A g⁻¹).

Vidotti et al.^[51] sintetizaram nanopartículas de Ni(OH)₂ através do uso de ultrassom de ponta por 15 minutos em uma solução aquosa de nitrato de níquel e

hidróxido de amônio. Essa rota levou a nanopartículas com tamanho entre 2 e 5 nm, com uma eficiência eletrocromica de $80,3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ em meio alcalino. Comparativamente os autores eletrodepositaram Ni(OH)_2 por meio da aplicação de uma corrente de $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ por 50 s em um substrato de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO) mergulhado em solução aquosa de nitrato de níquel. As propriedades eletrocromicas do filme de Ni(OH)_2 eletrodepositado também foram avaliadas, levando a uma eficiência eletrocromica de $61,3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$.

Martins et al.^[52] obtiveram um filme nanoestruturado de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ através da reação por 6 horas de acetato de níquel, hidróxido de potássio e butanol em meio de glicerol. As nanopartículas apresentaram um tamanho médio entre 5 e 12 nm. Esse material foi utilizado para modificação de eletrodos e aplicado na detecção de peróxido de hidrogênio através de um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA - *flow injection analysis*) e cronoamperometria, sendo obtidos valores de LD iguais a $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A síntese de nanopartículas de Ni(OH)_2 também tem sido realizada por meio de modificações no método poliol. Um exemplo é o trabalho de Du et al.,^[53] onde os autores realizaram a síntese de microesferas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ através da reação em autoclave a 120°C por 24 horas de nitrato de níquel e uréia em uma mistura de água e trietilenoglicol. Verificou-se que essas microesferas são constituídas de uma rede de nanofios de diâmetro entre 3 e 5 nm, e foram aplicadas como supercapacitores em meio alcalino, levando a um alto valor de capacitância, de $1788,9 \text{ F g}^{-1}$ a $0,5 \text{ A g}^{-1}$.

Apesar de inúmeros trabalhos da literatura descreverem o mecanismo de armazenamento de cargas no Ni(OH)_2 como sendo uma pseudo-capacitância, Brousse et al.,^[54] no trabalho intitulado “*To be or not to be a pseudocapacitive*”, afirmam que essa atribuição está errada, uma vez que o armazenamento de carga nesse material é independente do potencial. Dessa forma, é errado calcular a capacitância para o Ni(OH)_2 , pois, de acordo com um rearranjo da formula da capacitância (C) apresentado na equação (5), nas regiões de platô da curva de carga-descarga, temos $dV/dt \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $C \rightarrow \infty$, o que é incorreto, onde V é o potencial, t é o tempo, I a corrente de carga-descarga e m a massa de material.

$$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{I}{m}\right) \frac{1}{C} \quad (5)$$

1.3 GRAFENO

O grafeno consiste de um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 em um retículo hexagonal, podendo ser associado a um bloco construtor de outras formas do carbono, como pode ser verificado na FIGURA 7.

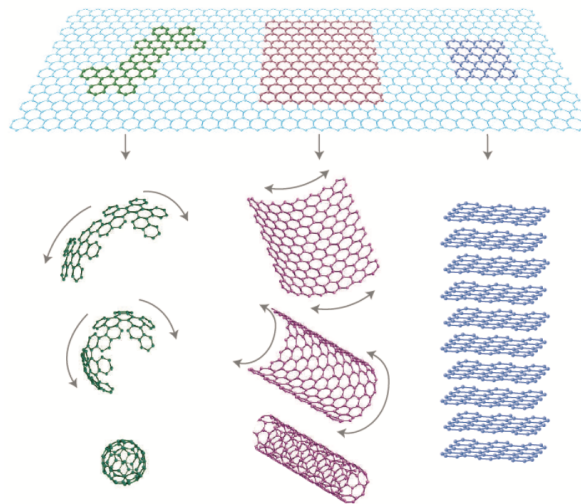


FIGURA 7. Ilustração que demonstra a formação de fullereno, nanotubos de carbono e grafite a partir do grafeno (referência ^[55]).

Esse material é de elevada importância tecnológica, pois possui propriedades excepcionais e únicas, onde uma única folha de grafeno apresenta elevada área superficial teórica ($2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), excelentes propriedades mecânicas (módulo de Young de 1 TPa e dureza de 130 GPa), alta transmitância (97,7 % no visível), elevada condutividade térmica ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), excelentes propriedades eletrônicas (mobilidade de elétrons de $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), entre outros.

Apesar de suas propriedades teóricas terem sido estudadas por muitos anos, o seu isolamento experimental só ocorreu há poucos anos, em 2004 por Novoselov e Geim,^[56] através da esfoliação mecânica do grafite utilizando uma fita adesiva. Desde seu isolamento diversas metodologias têm sido desenvolvidas para a obtenção desse material, tais como a decomposição térmica de SiC,^[57] onde são

utilizadas temperaturas entre 1250 e 1450 °C por 1 a 20 min; deposição química de vapor (*CVD - chemical vapor deposition*) utilizando catalisadores metálicos como filmes de níquel, cobre, cobalto e rutênio e hidrocarbonetos como metano, etileno, acetileno e benzeno;^[58-60] síntese orgânica utilizando hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou apenas benzeno (*bottom-up*),^[61-63] entre outros. A maioria dessas metodologias produz grafeno com uma alta qualidade, ou seja, sem defeitos estruturais. Porém, a desvantagem dessas rotas é o baixo rendimento, tornando-as inviáveis para a produção desse material em larga escala. Uma comparação entre o custo para produção em larga escala e a qualidade estrutural do grafeno obtido está apresentada na FIGURA 8.

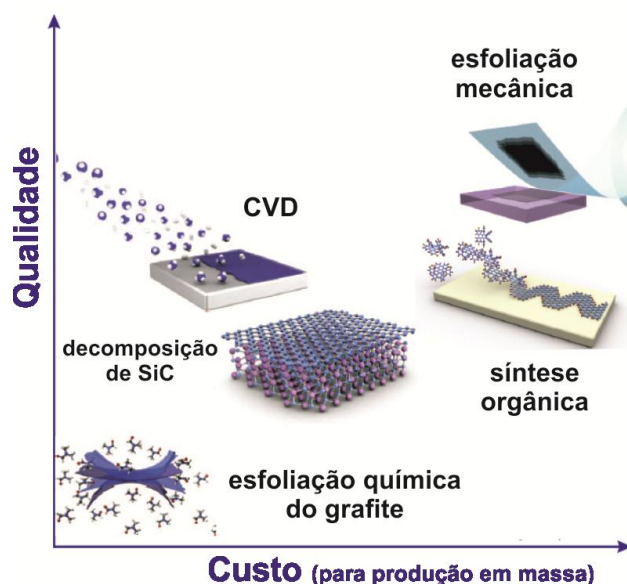


FIGURA 8. Comparação entre qualidade e custo do grafeno preparado por diferentes rotas (adaptado da referência ^[64]).

Um método de produção de grafeno capaz de contornar essa barreira se baseia na obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), o qual é produzido através da oxidação do grafite,^[65] seguida da esfoliação do óxido de grafite (Gr-O) a óxido de grafeno (GO) e posterior redução (FIGURA 9).^[66-69] Essa metodologia possui diferentes variáveis sintéticas, tais como os tipos de agentes oxidantes utilizados, o tempo e a temperatura do processo de oxidação, a forma de esfoliação, podendo ser por banho de ultrassom ou ponta ou apenas agitação magnética, e a rota utilizada para a redução do GO. Dessa forma, diferentes tipos de rGOs podem ser obtidos, podendo apresentar diferentes graus de redução, tamanhos de folha e número de folhas empilhadas. O emprego dessa rota gera um material final contendo

grupamentos oxigenados remanescentes, como hidroxilas e carboxilas, os quais são interessantes para a utilização na preparação de nanocompósitos, pois podem agir como pontos nucleantes para a síntese de nanopartículas, por exemplo.^[70]

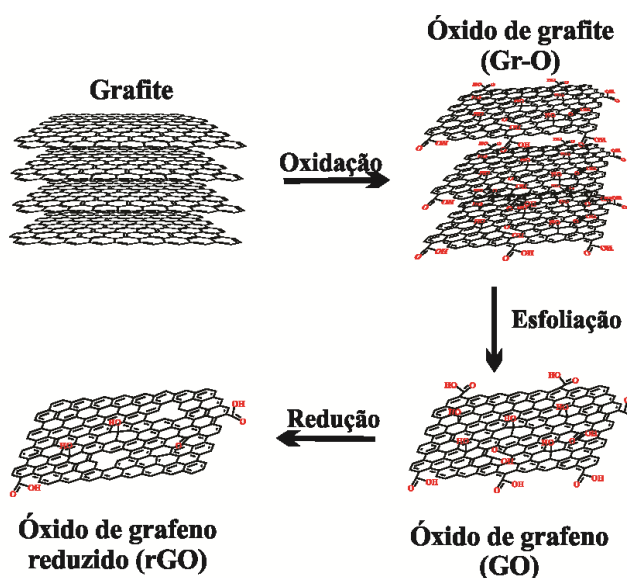


FIGURA 9. Obtenção de rGO através da esfoliação química do grafite.

Outra metodologia recente para a obtenção de grafeno é descrita por Pénicaud et al.^[71-73] utilizando compostos de grafite intercalado com metais alcalinos (GIC - *graphite intercalation compound*). Essa metodologia consiste na solubilização de um sal de GIC em um solvente orgânico livre de água e O_2 , produzindo uma solução de grafeno carregado negativamente, a qual é denominada de solução de grafeneto (FIGURA 10). Uma grande vantagem desse método é a utilização de agitação para a solubilização do material, produzindo folhas de grafeno com um maior tamanho e com menos defeitos do que os métodos que utilizam ultrassom. Os GICs são classificados por um estágio n , o qual está relacionado com o número de folhas de grafeno entre duas camadas consecutivas do intercalante. Um exemplo de GIC é o KC_8 , o qual é um composto do estágio 1, ou seja, existe apenas uma folha de grafeno entre duas camadas do intercalante. Esse é o composto mais dopado, possuindo uma carga negativa a cada 8 átomos de carbono. Devido à presença dessas cargas, esse material se torna muito interessante, podendo ser utilizado de forma inovadora como agente redutor na obtenção de nanocompósitos.

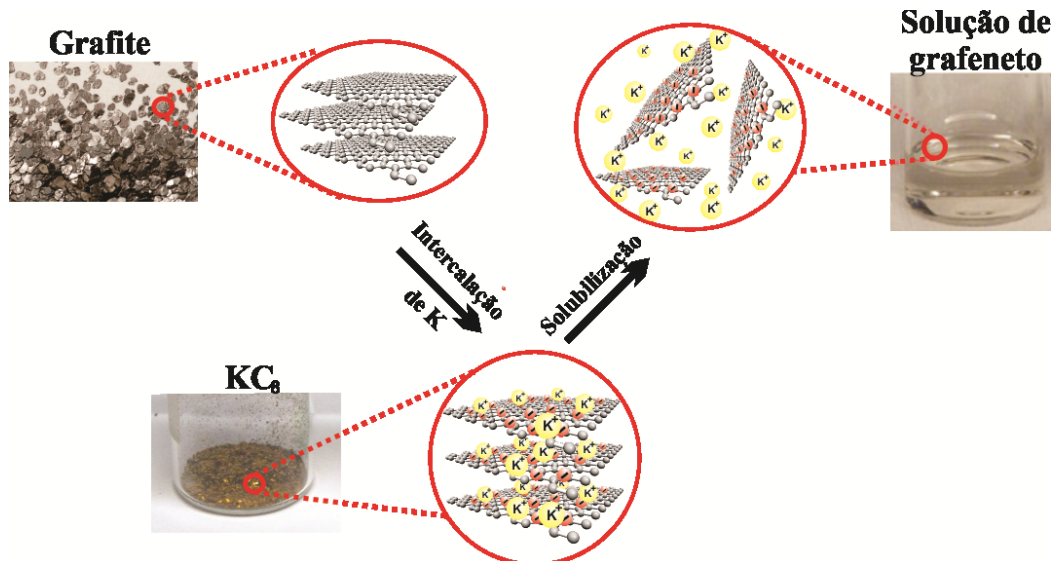


FIGURA 10. Obtenção de solução de grafeneto através da intercalação de grafite e solubilização de KC_8 .

1.4 NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/Ni E GRAFENO/Ni(OH)₂

Apesar da larga utilização de nanopartículas de níquel metálico e de $Ni(OH)_2$ nas mais variadas aplicações, muitos autores apontam a baixa estabilidade desses materiais em determinadas aplicações, como, por exemplo, na área de armazenamento de energia,^[10, 74-77] podendo haver o crescimento de partícula e mudança de estrutura cristalina. Uma das formas de se aumentar a estabilidade desses nanomateriais é através da síntese de nanocompósitos utilizando alótropos de carbono, como o grafeno.^[8-9, 78-89] Wu et al.^[90] publicaram um artigo de revisão sobre nanocompósitos de óxidos metálicos e grafeno aplicados na área de armazenamento de energia. Nesse artigo os autores demonstram as diversas vantagens de aplicar nanocompósitos ao invés de óxidos metálicos de forma isolada, como os efeitos sinérgicos criados com a interação íntima dos dois materiais; a supressão da aglomeração das nanopartículas do óxido metálico e re-empilhamento da folhas de grafeno; a dispersão uniforme das nanopartículas; a formação de uma rede flexível e condutora; a alta capacidade/capacitância; a manutenção da capacidade/capacitância com o aumento da taxa de carga-descarga; a melhoria de estabilidade com a ciclagem; os maiores valores de energia e potência, entre outros. Além dessas vantagens, o uso do grafeno na síntese das nanopartículas promove

uma mudança na morfologia das mesmas quando comparadas com a sua obtenção na ausência do material de carbono.

Sun et al.^[74] sintetizaram nanocompósitos de α -Ni(OH)₂ e rGO através da redução com NaBH₄ a temperatura ambiente por 15 minutos de uma dispersão de GO contendo nitrato de níquel em água. A mesma síntese foi realizada na ausência do GO, também levando a nanopartículas de α -Ni(OH)₂. As nanopartículas de α -Ni(OH)₂ preparadas na ausência do GO apresentaram um maior diâmetro, bem como uma tendência à aglomeração. Esses materiais foram avaliados como eletrodos para baterias alcalinas e o nanocompósito originou valores de capacidade maiores que as nanopartículas isoladas.

Wang et al.^[91] sintetizaram um nanocompósito de α -Ni(OH)₂/grafeno/espuma de níquel por meio da redução eletroquímica de uma solução aquosa de nitrato de níquel sobre um eletrodo de grafeno, o qual foi sintetizado sobre uma espuma de níquel metálico por CVD. Houve a formação de nanoflocos de Ni(OH)₂ sobre o grafeno, sendo que a mesma morfologia de partícula foi obtida na síntese do α -Ni(OH)₂ sintetizado na ausência do grafeno. Esses materiais foram aplicados como supercapacitores em meio alcalino e o nanocompósito mostrou uma maior resposta, bem como uma maior estabilidade que o controle de α -Ni(OH)₂.

Subramanian et al.^[92] obtiveram nanocompósitos de Ni(OH)₂ e rGO através da eletroforese de uma dispersão de GO contendo cloreto de níquel em etanol. O nanocompósito, bem como o controle de Ni(OH)₂ obtido na ausência do GO, foram aplicados na detecção de glucose em meio alcalino. Em ambos os casos houve um comportamento eletrocatalítico para a oxidação do analito, entretanto o nanocompósito demonstrou uma maior resposta. Nenhuma corrente eletrocatalítica foi verificada para o rGO obtido na ausência do precursor metálico.

Para todas as aplicações desejáveis de compósitos entre grafeno, nanopartículas de níquel e Ni(OH)₂ é fundamental que se compreenda com profundidade as características do material, como o tipo de interação metal/carbono, o tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas, a presença de defeitos e a presença de outras espécies no meio (passivantes das nanopartículas). Todas essas características são altamente dependentes do método de síntese utilizado para a preparação desses materiais.

1.5 FILMES FINOS

Filmes finos são classificados como uma camada de um determinado material com espessura variando entre uma monocamada atômica até alguns micrometros.^[93] Um dos principais fatores que influenciam na escolha da técnica de deposição a ser usada é a solubilidade/dispersabilidade do material em um determinado solvente. Quando o material é solúvel ou gera uma boa dispersão em certo solvente, diversas são as técnicas utilizadas na literatura para a deposição na forma de filmes finos: *dip coating*, onde o substrato é imerso na dispersão do material e retirado; *drop casting*, onde um determinado volume da dispersão do material é depositado sobre o substrato; *spin coating*, similar ao *drop casting*, porém o substrato é submetido a uma rotação; Langmuir Blodgett, onde o filme é formado na interface líquido-ar e um substrato é imerso ou mergulhado nesse sistema; eletroforese, onde é aplicado um potencial no eletrodo e o material é depositado sobre esse eletrodo; filtração e transferência, onde o material é filtrado e transferido para o substrato de interesse; entre outros.^[94-95] Entretanto, se o material não é solúvel ou não dispersa em nenhum solvente a que se tenha acesso, a maioria das técnicas citadas não produzirão filmes homogêneos, prejudicando o desempenho do material na aplicação. Outro ponto importante a nortear a escolha da técnica de deposição é o tipo de aplicação. Em algumas aplicações óticas é necessária a deposição em grandes áreas de substrato, e que o filme tenha uma elevada transmitância, limitando também o uso de determinadas técnicas.

Nos últimos anos o GQM-UFPR desenvolveu uma nova rota de deposição de diferentes materiais na forma de filmes finos, homogêneos, e facilmente transferíveis para diferentes tipos de substratos. Nesse método, o nanomaterial é sintetizado na interface de dois líquidos imiscíveis, produzindo um filme fino nessa interface. Também pode ser feito o processamento de um nanomaterial através dessa rota, onde o nanomaterial é disperso em uma das fases e após a adição da outra fase e um determinado período sob agitação, o material migra para a interface gerando o filme fino interfacial. Isso ocorre porque a presença do material na interface líquido-líquido minimiza a energia interfacial do sistema, originando filmes homogêneos e automontados nessa interface. Outro ponto que torna essa metodologia muito interessante é a possibilidade de controle da espessura do filme formado na

interface. Esse controle pode ser feito alterando a massa de material disperso que migrará para a interface, ou a concentração dos reagentes utilizados na síntese, bem como utilizando recipientes de diferentes diâmetros para a deposição do filme, fazendo com que ele ocupe uma área maior e, conseqüentemente, se forme com menor espessura. Na FIGURA 11 estão ilustradas as etapas envolvidas para o processamento de nanomateriais através dessa rota.

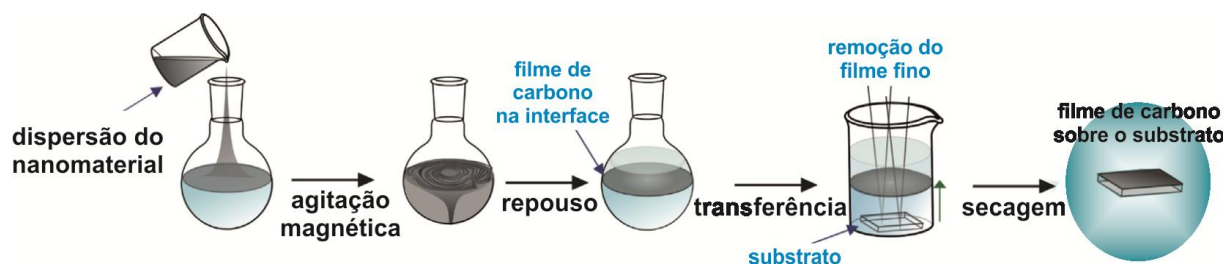


FIGURA 11. Esquema do método interfacial para a obtenção de filmes finos (adaptado da referência [12]).

Na FIGURA 12 estão apresentadas imagens fotográficas de alguns dos filmes preparados no GQM-UFPR.

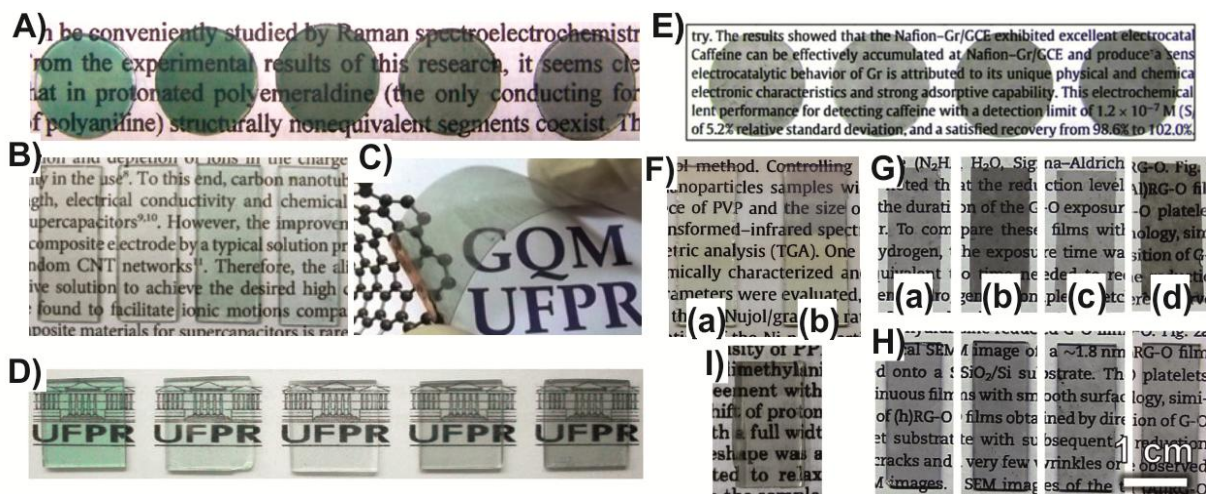


FIGURA 12. Fotos dos filmes finos de nanocompósitos preparados no GQM-UFPR através da rota de interfaces líquido-líquido: (A) MWCNT/polianilina;^[96] (B) SWCNT/polianilina sobre vidro;^[14] (C) SWCNT/polianilina sobre PET;^[14] (D) rGO/polianilina;^[97] (E) rGO/nanopartículas de Ag;^[13] (F) nanopartículas de Ni_{hex} (a) e Ni_{ofc} (b);^[15] (G) rGO (a), SWCNT (b) dois tipos de MWCNT (c, d) sobre PET e (H) vidro;^[12] (I) grafeno.^[63] Os diferentes filmes nas imagens (A), (B) e (D) correspondem a diferentes proporções de polianilina, e na imagem (E) a diferentes proporções de prata.

1.6 BATERIAS

Baterias são dispositivos capazes de transformar energia química em energia elétrica por meio de reações de oxirredução, também denominadas de processos redox ou faradaicos.^[98] Um dispositivo de bateria que estamos bem familiarizados é a pilha alcalina. Na FIGURA 13A está presente uma ilustração da parte interna de uma pilha alcalina de Zn e MnO₂.

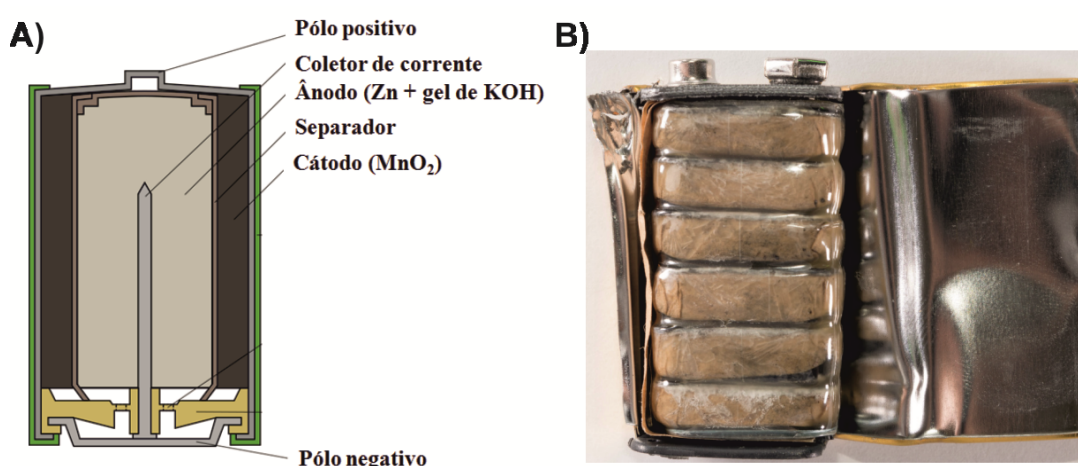
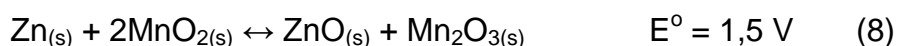
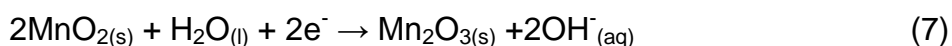
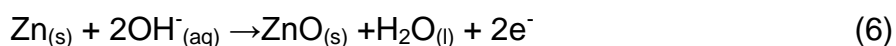


FIGURA 13. (A) Ilustração da parte interna de uma pilha alcalina de Zn/MnO₂ (adaptado da referência ^[99]). (B) Parte interna de uma bateria de Zn/C (adaptado da referência ^[100]).

Esse tipo de dispositivo é composto por apenas uma célula eletroquímica, onde as reações no cátodo e no ânodo envolvem a transferência de elétrons através de um circuito elétrico. Nesse caso, as reações (6) e (7) ocorrem nos pólos negativo e positivo, respectivamente, resultando na equação global (8) e num potencial de célula de 1,5 V.^[98]



Maiores potenciais de célula podem ser alcançados através de várias células conectadas em série, como é o caso das baterias de Zn/C (FIGURA 13B), onde o potencial do dispositivo é de 9 V, uma vez que ele é constituído de 6 células.

Uma forma de classificar estes dispositivos é através de sua capacidade de ser recarregado. Se não é viável recarregar uma bateria, ela é denominada de primária. Do contrário ela é denominada de secundária.^[98] Os dois tipos de baterias citados anteriormente são considerados primários.

Outro tipo de bateria muito utilizada é a de íon Li. Na FIGURA 14 está uma ilustração de uma bateria composta de grafite e óxido de cobalto litiados.

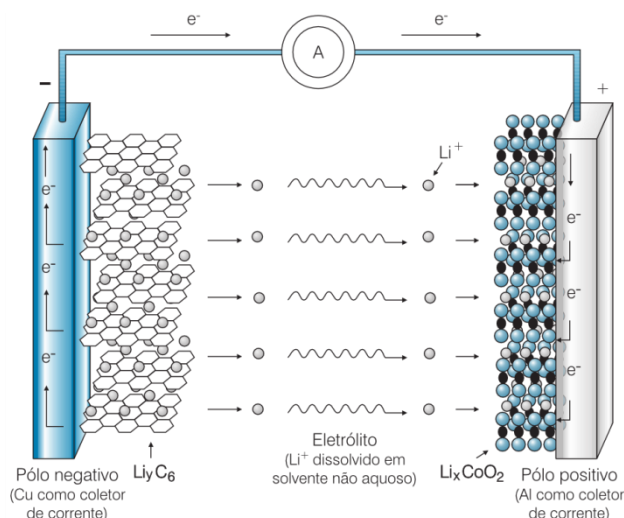
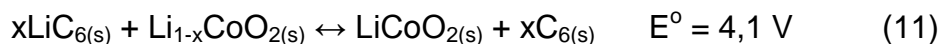
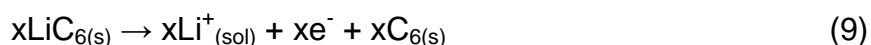


FIGURA 14. Ilustração de uma bateria de íon lítio constituída de eletrodos de grafite e óxido de cobalto litiados (adaptado da referência ^[101]).

Essa bateria é classificada como secundária, e as reações (9) e (10) ocorrem nos pólos negativo e positivo, respectivamente, resultando na reação global (11) e num potencial de célula de 4,1 V.^[98]



Apesar das baterias de íon Li apresentarem um elevado potencial de célula e uma alta capacidade de armazenar cargas, o seu alto custo e questões relacionadas à segurança do dispositivo devido ao uso de solventes inflamáveis e à alta reatividade dos eletrodos contendo Li limitam seu uso extensivo.^[102-104]

Duas maneiras de avaliar a resposta eletroquímica desses materiais são através da voltametria cíclica e de medidas de carga-descarga. Na voltametria cíclica o potenciostato faz uma varredura cíclica do potencial e como resposta tem-

se a corrente, sendo que na varredura anódica, ou seja, de menor para maior potencial, a corrente é convencionada como positiva e na varredura catódica, ou seja, de maior para menor potencial, a corrente é convencionada como negativa. Na carga-descarga, o potenciostato aplica uma corrente fixa na carga e na descarga, porém com sinal contrário da carga, e como resposta se obtém o potencial, sendo esse registrado em função do tempo.

Avaliando a resposta eletroquímica em solução de materiais com comportamento de bateria num sistema de três eletrodos, tem-se de forma geral os perfis de voltametria e carga-descarga apresentados nas FIGURA 15A e 15D, respectivamente.

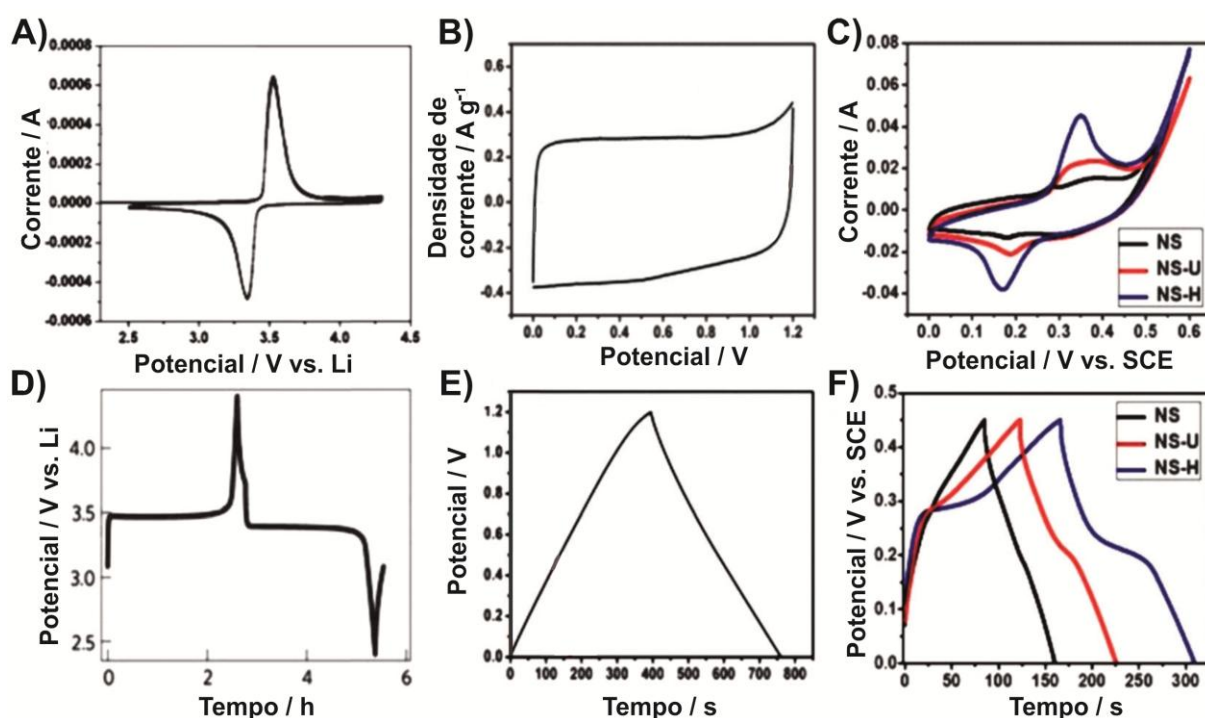


FIGURA 15. Voltamogramas cíclicos (A, B e C) e curvas de carga-descarga (D, E e F) de bateria de LiFePO₄ (A e D), capacitor de dupla camada elétrica (EDLC) (B e E) e pseudo-capacitores de Co₃O₄ (C e F) (adaptado das referências ^[2] e ^[105]).

Observa-se no perfil voltamétrico (FIGURA 15A) a presença de um par redox, onde os picos de oxidação (em maior potencial) e redução (em menor potencial) estão relacionados com a saída e entrada de Li da estrutura do LiFePO₄, respectivamente. Esses processos também ocorrem na curva de carga-descarga presente na FIGURA 15D, onde primeiramente ocorre o processo de oxidação e, em seguida, o de redução. Ambos os processos são caracterizados por um platô entre

3,4 e 3,5 V, seguidos de um abrupto aumento (na oxidação) e diminuição (na redução) do potencial com o tempo. Esse comportamento é típico de baterias e deve-se a fato de que o potencial só se altera após a completa oxidação (ou redução) do material. A quantidade de carga capaz de ser armazenada em um material com comportamento de bateria é expressa pelo termo capacidade, C (mA h g^{-1}), a qual é calculada com base na equação (12), onde I é a corrente aplicada (mA), t é o tempo da carga ou descarga (h), sendo geralmente utilizado o processo de descarga, e m é a massa de material eletroativo (g).

$$C = \frac{I t}{m} \quad (12)$$

Nas FIGURA 15B e 15E estão o voltamograma e a curva de carga-descarga, respectivamente, de um eletrodo de carbono. Verifica-se um perfil típico de um capacitor de dupla camada elétrica (EDLC - *electric double-layer capacitor*), onde o voltamograma exhibe apenas corrente capacitiva, sem a presença de picos relacionados a processos redox, e a curva de carga-descarga exhibe uma variação linear do potencial com o tempo. Essa denominação de EDLC surge devido à formação da dupla camada elétrica de Helmholtz entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica, como apresentado na FIGURA 16. Essa dupla camada elétrica é formada pelas cargas presentes no eletrodo e os íons com carga oposta próximos a este.

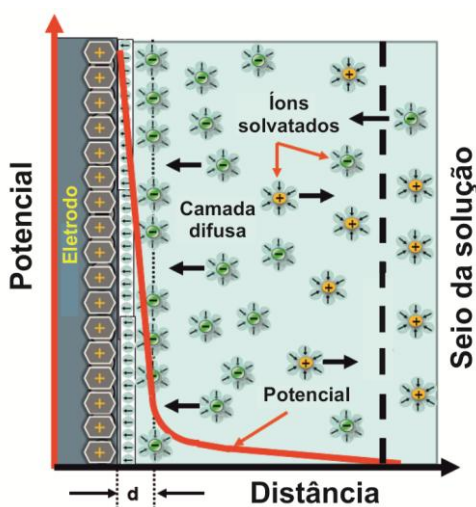


FIGURA 16. Dupla camada de Helmholtz (adaptado da referência ^[106]).

O termo capacitância ($F\ g^{-1}$) exprime a capacidade de armazenar carga em um EDLC, e pode ser calculado pela equação (13), sendo ΔV (V) a faixa de potencial usada. Do ponto de vista geométrico a capacitância pode ser encontrada pela equação (14), dependendo da permissividade (ϵ) do dielétrico que separa os dois eletrodos, da área (A) dos eletrodos e da distância (d) entre eles. Devido à pequena distância da separação de cargas na dupla camada de Helmholtz (FIGURA 16), os EDLCs possuem maiores valores de capacitância do que os capacitores clássicos de placas condutoras paralelas.

$$C = \frac{I t}{m \Delta V} \quad (13)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (14)$$

Os voltamogramas cíclicos e curvas de carga-descarga do Co_3O_4 estão apresentados nas FIGURA 15C e 15F, respectivamente. Diferentemente do observado para os dois materiais citados anteriormente, o voltamograma do Co_3O_4 é formado por um par redox e por uma relevante corrente capacitiva. Avaliando o perfil de carga-descarga, nota-se um comportamento intermediário entre um EDLC e uma bateria. A presença de um pequeno e inclinado platô surge devido ao processo faradaico que esse material exibe. A esse comportamento dá-se o nome de pseudo-capacitância, e os materiais que apresentam essa característica também são conhecidos como supercapacitores. Esse platô inclinado na curva de carga-descarga faz com que a capacitância não seja constante com a variação do potencial, uma vez que ela pode ser considerada o coeficiente angular desse gráfico. Segundo Conway,^[107] isso ocorre porque a reação redox é dependente do potencial, de forma que a carga armazenada no eletrodo varia em função do potencial. Dessa forma, dq/dV não é nulo, sendo q a carga armazenada no eletrodo e descrita pela equação (15). Em baterias, dq/dV é nulo, ou seja, a carga armazenada no eletrodo não é uma função do potencial. A pseudo-capacitância também apresenta como característica processos redox com uma alta reversibilidade. Os diferentes voltamogramas cíclicos e curvas de carga-descarga das FIGURA 15C e 15D são referentes às diferenças estruturais nos Co_3O_4 analisados. Como exemplos de materiais que apresentam pseudo-capacitância

podemos citar óxidos de metais de transição como o Ru_2O , MnO_2 , Fe_3O_4 e V_2O_5 ,^[2] e polímeros condutores como a polianilina.^[108]

$$q = I t \quad (15)$$

Uma maneira de comparar o desempenho de baterias, EDLCs e supercapacitores é através dos parâmetros energia (W h kg^{-1}) e potência (W kg^{-1}) e podem ser calculados, para baterias, pelas equações (16) e (17), respectivamente, sendo V o potencial do platô da curva de descarga.

$$E = \frac{I t V}{m} \quad (16)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (17)$$

Energia e potência estão relacionados com a quantidade de cargas que o material consegue armazenar e o fluxo com que estas cargas são liberadas, respectivamente, podendo ser associadas com a ilustração presente na FIGURA 17, onde a quantidade de água na garrafa exprime a energia e o fluxo de água a potência.

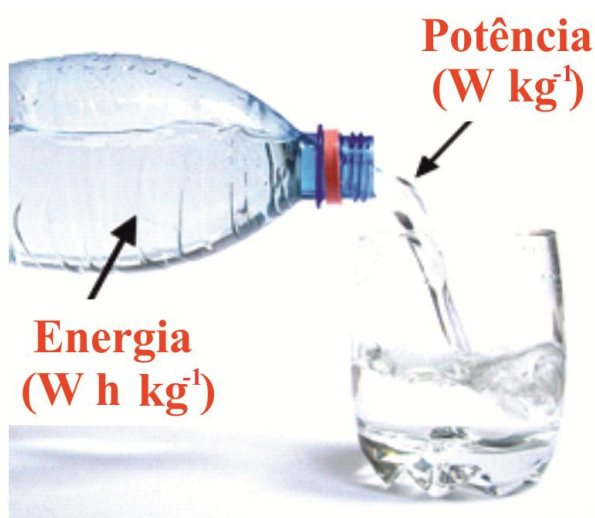


FIGURA 17. Associação de energia e potência à água de uma garrafa sendo vertida em um copo (adaptado da referência ^[109]).

Os valores de energia e potência de diferentes materiais são comparados no gráfico de Ragone (FIGURA 18). Observa-se que os diferentes comportamentos levam a diferentes valores de energia e potência. Baterias exibem altos valores de energia devido aos processos faradaicos. Em contrapartida, possuem baixos valores de potência. Capacitores, devido ao armazenamento por forças eletrostáticas, exibem baixos valores de energia, porém altos valores de potência, sendo que os EDLCs possuem maiores valores de energia. Supercapacitores, entretanto, possuem um comportamento intermediário ao de baterias e EDLC. O dispositivo ideal é aquele possui altos valores de energia, associados a altos valores de potência. Entretanto, nem todas as aplicações necessitam de alta potência, como é o caso de muitos aparelhos eletrônicos, como celulares e notebooks.

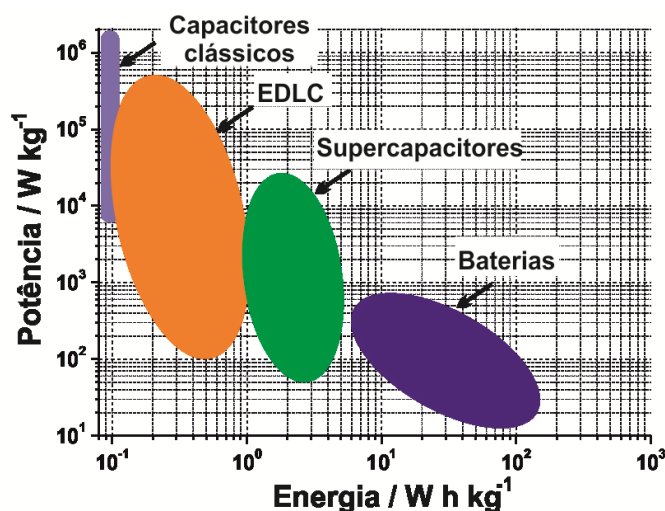


FIGURA 18. Gráfico de Ragone (adaptado da referência ^[2]).

Como as baterias clássicas possuem baixos valores de potência, isso limita sua aplicação em vários campos, como por exemplo em veículos elétricos. Duas formas têm sido muito utilizadas para contornar esse problema: a primeira é através da utilização de nanomateriais. Isso aumenta os valores de potência, pois as espécies em solução envolvidas nos processos redox têm um menor caminho de percolação do que em materiais em escala macroscópica, ou seja, há uma facilidade no acesso aos sítios ativos do material quando em escala nanométrica, como ilustrado na FIGURA 19 para o LiFePO₄. Dessa forma, o uso de maiores correntes de carga-descarga é favorecido.

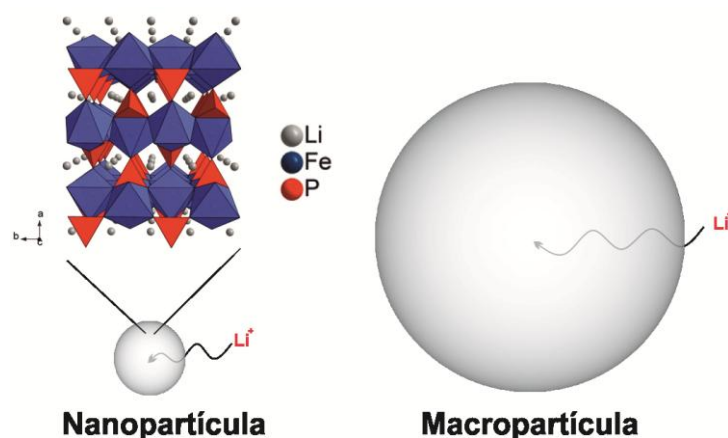


FIGURA 19. Influência do tamanho de partícula para o LiFePO_4 no caminho de percolação do Li^+ . No detalhe está a estrutura cristalina do LiFePO_4 , onde o Fe ocupa os sítios octaédricos e o P os sítios tetraédricos.

Esse fenômeno é exemplificado no trabalho de Pasquier et al.,^[110] onde foram avaliadas as respostas de carga-descarga de nanopartículas e macropartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Os autores verificaram que a variação da corrente de carga-descarga em termos da taxa C, ou seja, corrente necessária para que o tempo de descarga seja de 1 hora, teve maior impacto no material macroscópico.

Outra maneira de aumentar a potência de baterias é através da utilização de nanocompósitos com materiais condutores, como os nanotubos de carbono ou grafeno. O uso desses materiais alótropos de carbono, de maior condutividade que os óxidos usados em baterias, permite utilizar maiores valores de corrente de carga-descarga. Isso é exemplificado no trabalho de Naoi,^[111] onde foi avaliado o tempo de carga-descarga de nanocompósitos entre nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ e nanofibras de carbono (CNF - *carbon nanofibers*). Na FIGURA 20 está uma comparação da resposta desse material com a de diferentes tipos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ encontrados na literatura utilizando a mesma corrente de carga-descarga. Nesse trabalho foi alcançado um tempo de carga-descarga de 12 s, um dos menores valores já obtido para o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Nota-se também que o tempo de carga-descarga do $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -CNF é menor que o de um eletrodo contendo carbono ativado (CA), o qual tem um comportamento de EDLC. Esses nanocompósitos também são conhecidos como híbridos, uma vez que são materiais que exibem comportamentos de bateria e capacitores, e tem sido foco de vários trabalhos científicos.^[2]

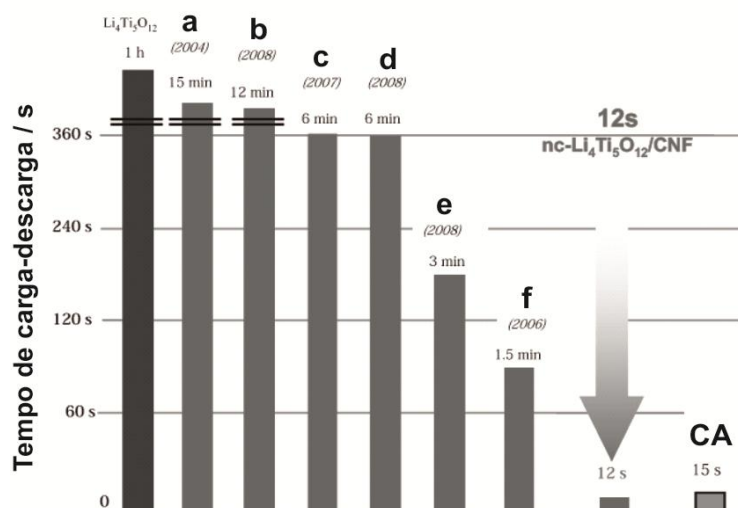


FIGURA 20. Tempo de carga-descarga do nanocompósito de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -CNF e de diferentes tipos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ encontrados nas referências a,^[112] b,^[113] c,^[114] d,^[115] e^[116] e f^[117] (adaptado da referência ^[111]).

1.7 ELETROCROMISMO

Eletrocromismo é definido como uma mudança das propriedades óticas de um material quando esse é submetido a um potencial ou uma corrente elétrica.^[6] Um dos primeiros trabalhos envolvendo materiais que exibiam esse fenômeno foi o de Goppelsröder em 1876, o qual avaliou a oxidação da anilina, resultando na variação da coloração do eletrodo (verde, violeta e azul).^[118] Após a sua descoberta, a resposta eletrocromica de diferentes materiais tem sido estudada, como a dos óxidos de metais de transição WO_3 ,^[119] TiO_2 ^[120] e V_2O_5 ,^[121] de polímeros condutores como a polianilina^[122] e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT),^[123] e outros materiais inorgânicos como o azul da Prússia^[124] e seus análogos.^[125] Em todos os casos citados a mudança de coloração e/ou de absorvância ocorre devido a processos redox. Essa mudança de coloração é verificada na FIGURA 21 para um filme de polianilina/azul da Prússia preparado pela técnica de deposição de camada sobre camada (*layer-by-layer*). Nota-se que se variando o potencial aplicado (-0,2, 0,2 e 0,6 V) tem-se uma mudança na coloração e na transmitância do filme. Aplicando-se -0,2 V, ambos os materiais estão no estado reduzido mostrando-se transparentes. Já com o potencial de 0,2 V a polianilina apresenta uma cor amarelo escuro e o azul da

Prússia azul claro, resultando numa coloração verde do filme. No potencial de 0,6 V ambos os materiais estão totalmente oxidados gerando um filme de cor azul escuro.

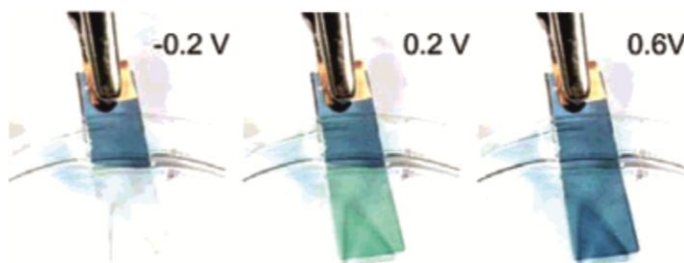


FIGURA 21. Imagens fotográficas do filme de polianilina/azul da Prússia em solução sob a ação dos potenciais -0,2, 0,2 e 0,6 V.^[126]

Os parâmetros utilizados para avaliar o desempenho de um material eletrocromico são os seguintes: densidade ótica (DO), a qual consiste da diferença de absorbância entre o estado oxidado e o reduzido (claro e escuro, por exemplo); eficiência eletrocromica (η), podendo ser calculada pelas equações (18) e (19) para os processos de escurecimento (η_{esc}) ou de clareamento (η_{cla}), respectivamente, onde Q_{esc} e Q_{cla} (C cm^{-1}) são as cargas dos processos de escurecimento e clareamento, respectivamente; eficiência coulombica (EC), a qual é calculada pela razão das cargas envolvidas em cada processo; tempo de resposta para os processos de escurecimento (τ_{esc}) ou de clareamento (τ_{cla}), sendo geralmente calculados como o tempo para atingir 2/3 da variação eletrocromica do processo.^[51]

$$\eta_{\text{esc}} = \frac{\text{DO}}{Q_{\text{esc}}} \quad (18)$$

$$\eta_{\text{cla}} = \frac{\text{DO}}{Q_{\text{cla}}} \quad (19)$$

O uso de materiais eletrocromicos em escala nanométrica, assim como para aplicações na área de armazenamento de energia, promove diversas vantagens. Como os processos redox envolvem a inserção/extração de espécies em solução, a diminuição do tamanho de partícula facilita esses processos, levando a menores tempos de resposta, e aumenta a área superficial do material, possibilitando uma economia de material utilizado.^[6, 127] A síntese de nanocompósitos com nanotubos de carbono e grafeno também favorece o desempenho desses materiais

eletrocromicos, principalmente aumentando a estabilidade dos mesmos. Essas vantagens são exemplificadas em um trabalho desenvolvido no GQM-UFPR, onde foi avaliada a resposta eletrocromica de nanocompósitos de nanopartículas de azul da Prússia e nanotubos de carbono.^[124] Nesse trabalho os autores verificaram maiores valores de η e menores valores de τ para o nanocompósito quando comparado com o azul da Prússia obtido na ausência dos nanotubos de carbono. Também foi observada uma estabilidade muito superior do nanocompósito comparado com o azul da Prússia convencional.

1.8 SENSORES ELETROQUÍMICOS

A eletroanalítica é considerada uma das melhores formas de se detectar espécies em solução, devido ao seu baixo custo, facilidade de uso e confiabilidade.^[128] Para a otimização de uma metodologia eletroanalítica com o intuito de detectar uma determinada espécie, é necessário considerar a natureza da solução a ser usada, a escolha da técnica eletroquímica de análise e o material eletroativo, bem como a forma de modificação de eletrodo empregada.^[128] Um ponto fundamental é o conhecimento da forma de reconhecimento do analito em questão, o qual pode ser feito através de reações entre o material eletroativo e o analito ou através de interações entre essas espécies, gerando mudanças nas respostas de corrente ou de potencial, por exemplo, na medida eletroquímica adotada.

Com relação às técnicas eletroquímicas utilizadas para essa finalidade podemos citar a voltametria cíclica, a voltametria linear, a voltametria de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada, etc. Uma técnica amplamente utilizada e considerada de simples operação é a cronoamperometria. Ela consiste em aplicar um potencial fixo em um eletrodo (sensor) e medir a resposta de corrente com o tempo. Nesse experimento a medida é realizada sob agitação magnética, favorecendo a chegada do analito na superfície do eletrodo. A detecção de diversos analitos tem sido feita por essa técnica, tais como glucose,^[129] metanol,^[130] uréia,^[131] carboidratos,^[132] peróxido de hidrogênio,^[133] entre outros. Na FIGURA 22A estão exemplos de cronoamperogramas para a detecção de peróxido de hidrogênio, utilizando eletrodos preparados no GQM-UFPR baseados em nanocompósitos de

púrpura de rutênio e nanotubos de carbono.^[125] Observa-se que os cronoamperogramas apresentam um perfil similar ao de uma escada, sendo que cada degrau surge devido a adição do analito. Nesse caso a corrente obtida após as adições do analito é negativa, pois o material eletroativo reduz o peróxido de hidrogênio. Com base nas variações de corrente após cada adição do analito e nas concentrações de analito na célula eletroquímica, é construída a curva analítica (FIGURA 22B). A partir dessa curva analítica são encontrados três parâmetros que definem o desempenho do sensor: faixa linear de detecção, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), os quais podem ser encontrados pelas equações (20) e (21), respectivamente. Nas equações, s é o desvio padrão do branco e α a sensibilidade, a qual corresponde ao coeficiente angular da curva analítica. Para um bom desempenho do sensor, procuram-se baixos valores de LD e LQ e uma ampla faixa linear de detecção. Nesse trabalho de detecção do H_2O_2 , os autores encontram valores de LD e LQ de 1,27 e 4,2 $nmol\ L^{-1}$, respectivamente. Esse resultado exprime não apenas o excelente desempenho do material aplicado, mas também da técnica utilizada.

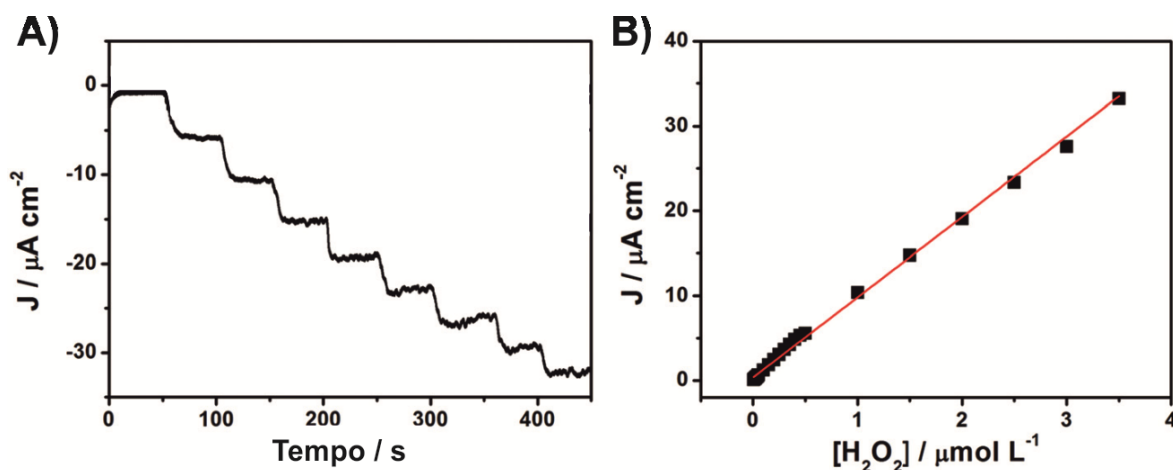


FIGURA 22. Cronoamperograma (A) e curva analítica (B) de sensores baseados em nanocompósitos de púrpura de rutênio e nanotubos de carbono, aplicados na detecção de H_2O_2 (adaptado da referência ^[125]).

$$LD = \frac{3s}{\alpha} \quad (20)$$

$$LQ = \frac{10s}{\alpha} \quad (21)$$

Assim como demonstrado para as aplicações citadas anteriormente, o uso de nanomateriais na área de sensores eletroquímicos propicia vantagens. Dentre elas, podemos citar a melhora de desempenho em termos de LD e LQ. Isso é uma consequência do aumento da área superficial do material, a qual é devida a uma maior proporção de átomos na superfície da partícula. Outra vantagem é o aparecimento (ou melhora) de efeitos catalíticos, devido também ao aumento do número de átomos de superfície, uma vez que eles apresentam ligações incompletas, e por isso possuem alta reatividade. Esse fenômeno é verificado no trabalho de Raj et al.,^[134] onde os autores conseguiram obter picos separados para a oxidação do ácido ascórbico e da dopamina, o que só foi possível devido a um efeito catalítico promovido pelas nanopartículas de Au utilizadas como sensor, o qual não ocorre em Au em escala macroscópica.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de nanocompósitos entre grafeno e nanopartículas de níquel ou Ni(OH)_2 ; sua deposição como filmes finos utilizando interfaces líquido-líquido; e a utilização desses filmes na construção de eletrodos para aplicação em sensores, eletrocromismo e baterias alcalinas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Especificamente, os objetivos do projeto são os seguintes:

- i) síntese e caracterização de nanocompósitos entre grafeno e nanopartículas de níquel, utilizando de soluções de grafeneto em diferentes solventes;
- ii) estudo da oxidação do grafite através do método Hummers modificado, esfoliação do Gr-O a GO e redução do GO a rGO utilizando como agente redutor o etileno glicol;
- iii) síntese e caracterização de nanocompósitos envolvendo rGO e nanopartículas de níquel ou Ni(OH)_2 pelo método poliol;
- iv) preparação e estudo do desempenho de eletrodos baseados nos materiais produzidos nos itens anteriores, visando aplicação em sensores, dispositivos eletrocromicos e baterias alcalinas;
- v) construção de dispositivos de armazenamento de energia utilizando os materiais preparados nos itens anteriores.

As técnicas de caracterização a serem utilizadas são a difratometria de raios X, análises termogravimétricas, espectroscopias de infravermelho, UV-Vis, Raman, por energia dispersiva e de fotoelétrons de raios X, microscopias eletrônicas de transmissão e de varredura, microscopia de força atômica, perfilometria, voltametria cíclica, carga-descarga, cronoamperometria e impedância eletroquímica.

3 EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS COM GRAFENO UTILIZANDO SOLUÇÕES DE GRAFENETO

Os nanocompósitos entre grafeno e nanopartículas de níquel utilizando soluções de grafeneto foram preparados no grupo de pesquisa do professor Dr. Alain Pénicaud no Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) em Bordeaux-França, utilizando soluções de grafeneto em tetraidrofurano (THF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP) — ambos fornecidos pela Sigma Aldrich — sendo o GIC KC_8 (Strem Chemical) o precursor usado para a preparação dessas soluções. Para isso, primeiramente foram preparadas soluções do KC_8 nesses solventes utilizando uma concentração de partida de 2 mg mL^{-1} , onde esses sistemas foram mantidos sob agitação magnética por 4 dias a 300 rpm. Em seguida, essas soluções foram centrifugadas por 10 minutos a 3000 g para a remoção do material que não foi solubilizado. A concentração de grafeneto nas soluções foi calculada utilizando dados de massa e termogravimetria dos extratos secos, obtendo-se concentrações de 0,5 e $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ em NMP e THF, respectivamente. Para a síntese dos nanocompósitos, as soluções de grafeneto foram diluídas para 0,1 e $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ (em NMP e THF, respectivamente). Em seguida, soluções de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, previamente seco a 100°C por 24 horas sob vácuo, com concentrações de 2,9 e 1 mg mL^{-1} em NMP e THF, respectivamente, foram adicionadas a estas soluções de grafeneto diluídas. Quatro amostras foram preparadas em cada solvente, variando a proporção molar entre a quantidade de cargas negativas na solução diluída de grafeneto e as cargas positivas dos íons de Ni^{2+} . Para isso, 5 e 3 mL das soluções de grafeneto em NMP e THF, respectivamente, foram utilizadas e 165, 495, 985 e 1475 μL da solução de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ em NMP foram adicionadas às soluções de grafeneto em NMP diluídas, levando às proporções de 1/1,5 (**NiG-NMP-1**), 1/4,4 (**NiG-NMP-2**), 1/8,8 (**NiG-NMP-3**) e 1/13,1 (**NiG-NMP-4**), respectivamente. Para as amostras preparadas em THF, 260, 780, 1560 e 2340 μL da solução de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ em THF foram adicionadas às soluções de grafeneto em THF diluídas gerando as proporções 1/0,7 (**NiG-THF-1**), 1/2 (**NiG-THF-2**), 1/4,1 (**NiG-THF-3**) e 1/6,1 (**NiG-THF-4**). Após a mistura das duas

soluções, os sistemas foram mantidos sob agitação magnética (300 rpm) durante 24 horas. Em seguida, as dispersões foram guardadas para as posteriores caracterizações. Todos os procedimentos foram realizados dentro de uma *glove box* livre de umidade e O_2 .

3.2 ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE ATRAVÉS DO MÉTODO HUMMERS MODIFICADO

A oxidação do grafite foi realizada através de modificações no método Hummers.^[65] Em um balão de 500 mL em banho de gelo, foi adicionado 46 mL de H_2SO_4 concentrado (Carlo Erba). Em seguida, foram adicionados ao sistema 2 g de grafite (Graflake 99580, 99 %, Nacional de Grafite SA) e 1 g de $NaNO_3$ (Vetec). Após 15 minutos de agitação vigorosa, sendo esta mantida durante todo o processo, 6 g de $KMnO_4$ (Synth) foram acrescentados em porções ao balão e o sistema permaneceu 75 minutos nessas condições. Em seguida, foram adicionados lentamente 92 mL de H_2O milli-Q, ocasionando um aumento na temperatura (70–80 °C), e 280 mL de H_2O milli-Q a aproximadamente 100 °C. Após essas adições, foram adicionados lentamente ao sistema 10 mL de H_2O_2 (30 % v v⁻¹), para o consumo do excesso de oxidante no meio, e deixado o mesmo 30 minutos nessas condições. Em seguida, a mistura foi transferida para um béquer de 1 L, e foram adicionados aproximadamente 500 mL de uma solução de HCl (10 % v v⁻¹), para a remoção dos íons sulfato. Posteriormente o sistema foi mantido sob vigorosa agitação por 10 minutos e deixado sedimentar. O sólido foi então lavado com água deionizada sucessivas vezes, até pH neutro. Após sucessivas lavagens, o material foi filtrado em um funil de Buchner e seco em uma estufa a 60 °C por 24 horas, gerando a amostra **Gr-O1**.

Duas outras amostras foram sintetizadas utilizando a mesma metodologia, porém, em uma das sínteses foi retirado o banho de gelo após a adição do $KMnO_4$, levando a um aumento na temperatura de 4 a 25 °C, gerando a amostra **Gr-O2**, e na outra também foi retirado o banho de gelo e aumentado o tempo de síntese de 75 para 180 minutos, gerando a amostra **Gr-O3**.

3.3 ESFOLIAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE (Gr-O) A ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

Primeiramente foi estudada a esfoliação do **Gr-O1** utilizando 100 mg do mesmo em 100 mL de H₂O milli-Q, levando a uma concentração de partida de 1 mg mL⁻¹, e 90 minutos de banho de ultrassom (Unique USC 1880 - 37 kHz), e 1, 5, 10 ou 15 minutos em ultrassom de ponta (Cole Parmer CP505 - 20 kHz - 200 W). Todas as dispersões preparadas com ultrassom nesse trabalho foram realizadas em banho de gelo para evitar aquecimento da dispersão, o que ocorre principalmente com o ultrassom de ponta. Após sonicadas, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 90 minutos para a precipitação do material que não dispersou. Uma vez otimizado o processo a ser utilizado, as três amostras de Gr-O obtidas no item anterior foram esfoliadas em H₂O e etileno glicol utilizando 10 minutos de ultrassom de ponta e concentração de partida de 3 mg mL⁻¹. Também foram preparadas dispersões em H₂O das três amostras Gr-O partindo de uma concentração de 1 mg mL⁻¹. As dispersões obtidas em H₂O foram secas a 80 °C para a caracterização das amostras de GO.

3.4 ESTUDO DA REDISPERSÃO

Para o estudo da redispersão do GO, 500 mL de uma dispersão do **GO1** (0,1 mg mL⁻¹ de H₂O), preparada a partir da esfoliação do **Gr-O1** utilizando 10 minutos de ultrassom de ponta e uma concentração de partida de 1 mg mL⁻¹ de H₂O, foram concentrados em placa de aquecimento, até atingir dez vezes menos seu volume inicial. Essa dispersão foi dividida em quatro partes, as quais foram aquecidas nas temperaturas de 50, 80, 110 e 140°C, até completa evaporação do solvente. A seguir, uma massa de 0,6 mg de cada um dos sólidos obtidos foi redisperso em 4 mL de água. A estabilidade dessas redispersões foi avaliada por espectroscopia no UV-Vis no momento do preparo e após 24 h.

3.5 REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) A ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (rGO)

A redução das amostras de GO foi feita da seguinte forma: 5 mg de amostra foram dispersos em 20 mL de etileno glicol utilizando 60 minutos de banho de ultrassom. O balão foi então acoplado a um sistema de refluxo e aquecido a 195 °C sob vigorosa agitação. Após atingido essa temperatura, o sistema ficou nessas condições por 2 horas. Em seguida, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o material obtido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 80 °C por uma hora.

3.6 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS COM rGO PELO MÉTODO POLIOL

Nanocompósitos entre rGO e nanopartículas níquel ou Ni(OH)_2 foram obtidos através do método polioliol. Para os nanocompósitos com nanopartículas de níquel, o procedimento adotado foi o seguinte: 5 mg de GO foram redispersos em 20 mL de etileno glicol utilizando banho de ultrassom por 60 min. Em seguida, Ni(OAc)_2 (Vetec) foi adicionado ao sistema a fim de gerar as proporções mássicas GO/Ni^{2+} iguais a 1/0,1 (**rGONi-1**) e 1/0,5 (**rGONi-2**) e o sistema foi aquecido por 2 horas na temperatura de refluxo (198 °C). Ao final desse período, o material foi filtrado, lavado com 200 mL de água deionizada e seco a 70 °C por 2 horas. Uma amostra contendo apenas o GO, sem o precursor de níquel, também foi preparada. Para os nanocompósitos com Ni(OH)_2 , o mesmo procedimento foi realizado, mas a temperatura de aquecimento foi 190 °C, com as proporções mássicas GO/Ni^{2+} iguais a 1/0,1 (**rGONi(OH)₂-1**), 1/0,25 (**rGONi(OH)₂-2**), 1/0,5 (**rGONi(OH)₂-3**) e 1/1 (**rGONi(OH)₂-4**). O mesmo procedimento foi repetido com sistemas contendo apenas o GO ou apenas o precursor de níquel, onde a quantidade de Ni(OAc)_2 utilizada foi a mesma da amostra com proporção GO/Ni^{2+} igual a 1/1. O GO utilizado foi o proveniente do **Gr-O3** esfoliado com 10 minutos de ultrassom de ponta em H_2O e posteriormente seco a 80 °C. O Ni(OAc)_2 foi previamente seco a 100 °C por 5 h a vácuo para a retirada de água absorvida, apresentando ainda as moléculas de água de hidratação ($\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

3.7 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Os nanocompósitos obtidos pelo método poliol foram depositados na forma de filmes finos sobre substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com índio (ITO). A preparação desses filmes se baseia em uma modificação na metodologia desenvolvida no nosso grupo de pesquisa para a síntese interfacial de nanocompósitos, a qual produziu filmes na interface de dois líquidos imiscíveis, como água e tolueno.^[96-97] Esses filmes foram caracterizados eletroquimicamente e posteriormente aplicados como eletrodos para baterias alcalinas, dispositivos eletrocromáticos e sensores eletroquímicos.

Os nanocompósitos rGONi(OH)_2 e rGONi obtidos pelo método poliol foram utilizados para a preparação de filmes finos como ilustrado na FIGURA 23. Para tal, 1 mg de material foi disperso em 40 mL de H_2O milli-Q por 60 minutos em ultrassom de banho (Unique USC 1880 - 37 kHz) em um balão de 100 mL. Em seguida, foram adicionados 40 mL de tolueno e o sistema ficou sob vigorosa agitação magnética (2500 rpm) por aproximadamente 20 horas. Após esse período, houve a formação de um filme na interface líquido-líquido e todo o conteúdo do balão foi transferido, com auxílio de uma micropipeta, para um becker de 100 mL contendo os substratos desejados (vidro 1 x 1 cm; quartzo 1 x 1,5 cm; ou ITO 1 x 2,5 cm). Com auxílio de uma haste de cobre adaptada sob os substratos, estes foram retirados do becker, levando a uma deposição homogênea dos filmes sobre esses substratos. Posteriormente, esses foram secos em uma estufa a 100 °C por 1 hora.

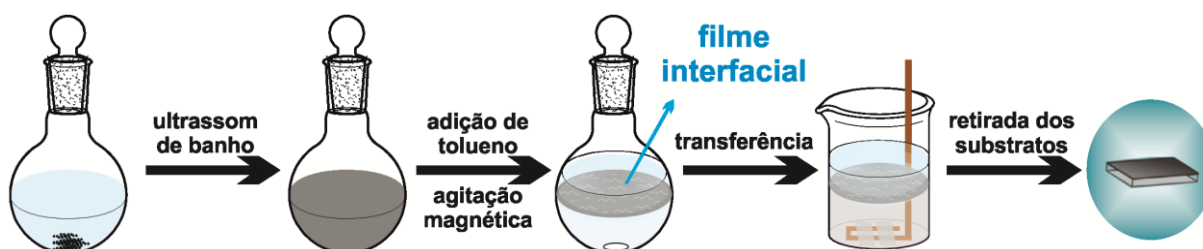


FIGURA 23. Esquema da preparação de filmes finos utilizando o sistema bifásico.

Filmes de carbono ativado (Vetec) foram preparados da seguinte forma: uma determinada massa de carbono ativado (CA) foi dispersa em 30 mL de tolueno utilizando ultrassom de ponta por 10 minutos com tempo on/off de 50/10 s e 200 W de potência. Essa dispersão foi transferida para um balão de 100 mL contendo 40

mL de água milli-Q e permanecendo sob vigorosa agitação magnética (2500 rpm) por aproximadamente 20 horas. Diferentemente da deposição realizada para os filmes de rGONi(OH)_2 e rGONi , o filme de CA foi transferido diretamente com uma micropipeta para os substratos de ITO (1 x 2,5 cm), onde esses substratos foram primeiramente recobertos com uma película de água. Após a adição do filme, o excesso de água foi retirado delicadamente com um papel toalha e o filme foi seco a 150 °C por 1 hora. Essa modificação na metodologia foi necessária, pois o filme de CA não apresentou um caráter de automontado, fazendo com que o uso da metodologia usual gerasse muitas falhas no filme sobre o substrato. Foram preparados filmes partindo de 1, 2 e 10 mg de CA. Também foram preparados filmes de CA com duas camadas, partindo de uma dispersão preparada com 10 mg.

Filmes finos de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT - *Single-walled carbon nanotubes*), da marca Unydim-HiPCO, também foram preparados e depositados sobre substratos flexíveis de politereftalato de etileno (PET), visando sua utilização como eletrodos flexíveis em substituição ao ITO. Os nanotubos possuem diâmetro na faixa de 0,8 a 1,2 nm e comprimento entre 0,1 a 1 μm . Para a preparação desses filmes, primeiramente 0,3 mg de SWCNT foi dispersado em 30 mL de clorofórmio (Biotec) utilizando 10 minutos de ultrassom de ponta com tempo on/off de 50/10 s e 200 W de potência. Essa dispersão foi vertida em um balão de 100 mL contendo 40 mL de água milli-Q sob vigorosa agitação magnética (2500 rpm). O sistema ficou nessas condições por 2 horas. Um pedaço circular de PET de 4 cm de diâmetro foi utilizado para a deposição do filme, sendo primeiramente mergulhado em clorofórmio por 1 minuto sob ultrassom de banho e, em seguida, lavado com água destilada. Esse substrato foi então colocado sobre um substrato de polidimetilsiloxano (PDMS). O substrato de PDMS foi utilizado como suporte para a deposição do filme, pois apresenta uma alta hidrofobicidade. Em seguida, foi adicionada água milli-Q sobre o PET com auxílio de uma micropipeta até o seu total recobrimento e, posteriormente, foi adicionado o filme de SWCNT sobre a água até o completo recobrimento da interface água/ar. Com auxílio de um papel toalha, a água presente entre o PET e o filme de SWCNT foi delicadamente absorvida. Esse filme foi então seco em estufa por 1 hora a 70 °C. Esse procedimento está ilustrado na FIGURA 24. O processo de deposição do SWCNT foi realizado mais duas vezes sobre o mesmo PET, totalizando um filme com 3 camadas. Esse filme de SWCNT/PET foi utilizado para a deposição de filme de rGONi(OH)_2 -4 de forma

usual, onde foi utilizado um SWCNT/PET de 2,5 x 3 cm e o filme $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ /SWCNT/PET também foi seco por 1 hora a 70 °C. Filmes de SWCNT/PET também foram utilizados para a deposição de filmes de CA. Para essa deposição também foi primeiramente adicionado água milli-Q sobre o filme de SWCNT/PET e, em seguida, adicionado o filme de CA. A água entre o filme de SWCNT e o filme de CA foi retirada com papel toalha e o filme foi seco por 1 hora a 70 °C. Foi realizada a deposição de mais uma camada de filme de CA, totalizando um filme com duas camadas.



FIGURA 24. Esquema da deposição dos filmes finos de SWCNT sobre PET.

3.8 CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ASSIMÉTRICOS

Foram confeccionados dispositivos assimétricos utilizando os filmes de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ e CA, sobre ITO (1 x 2,5 cm) e sobre SWCNT/PET (1,4 x 1,1 cm). Nas FIGURAS 25A e 25B estão ilustrações dos dispositivos utilizando ITO e SWCNT/PET como substratos, respectivamente.

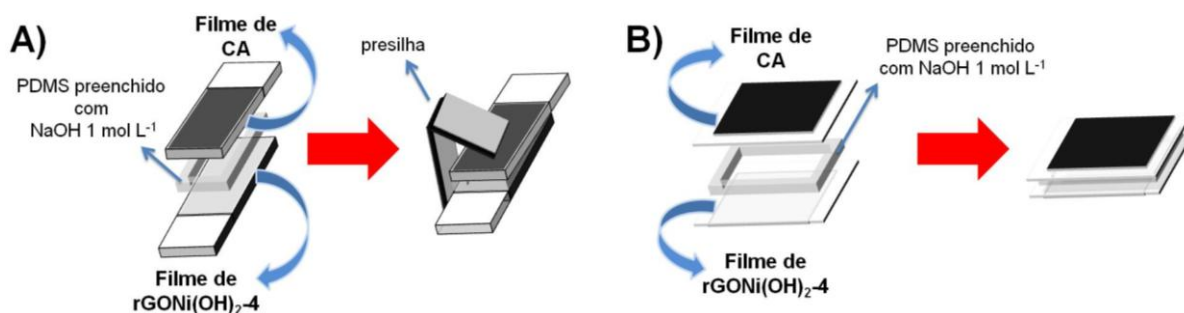


FIGURA 25. Dispositivos de bateria alcalina utilizando ITO (A) e SWCNT/PET (B) como eletrodos.

Em ambos os sistemas (ITO e SWCNT/PET) foi utilizado um quadro de PDMS de aproximadamente 2 mm de espessura com abertura interna de 0,7 x 1,4 cm para o armazenamento da solução aquosa de NaOH 1 mol L⁻¹ entre os eletrodos. Para todos os eletrodos foi utilizada uma área ativa de 1 cm². Os dispositivos em ITO foram presos com uma presilha de papel e os dispositivos com SWCNT/PET foram colados com PDMS, recém preparado, ao quadro de PDMS, ficando em estufa a 45 °C por 2 horas.

3.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As medidas de análise térmica (TG) foram realizadas em um equipamento TGA/SDT Q 600, em atmosfera de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. As amostras de grafeneto foram caracterizadas em um equipamento Tag 16 da Setaram utilizando uma taxa de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de argônio.

As análises de difratometria de raios X (DRX), em modo varredura, foram executadas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Também foram realizadas medidas utilizando um acessório de baixo ângulo, o qual possibilita a utilização de um ângulo rasante do feixe de raios X, minimizando significativamente a contribuição do substrato onde os filmes foram depositados. Os filmes de rGONi(OH)₂ sobre ITO foram analisados com esse acessório utilizando um ângulo incidente de 0,1°, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA.

Os espectros de infravermelho (FT-IR) foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Bomem, com resolução de 4 cm⁻¹. Foram acumulados 32 espectros para cada medida. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, previamente seco.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV-2450, na faixa de 200 a 800 nm. Para as análises dos filmes sobre os substratos, foi realizado o branco do ar e o espectro do substrato foi subtraído do espectro do filme. As dispersões dos nanocompósitos preparados utilizando as soluções de grafeneto foram analisadas em um espectrofotômetro Cary 100 Bio da Varian, na faixa de 200 a 800 nm. Para essas

análises, as cubetas de quartzo contendo as dispersões foram vedadas previamente com parafina dentro da *glove box*.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de 1 μm , na região de 200 a 3500 cm^{-1} , tendo como fonte de excitação um laser de Hélio-Neônio ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), para os materiais obtidos nos tópicos 3.2., 3.3. e 3.5., e um laser de Argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$), para os materiais obtidos no tópico 3.6. A análise do carbono ativado foi feita com o laser de Hélio-Neônio.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em modo de baixa resolução dos nanocompósitos rGONi(OH)_2 foram realizadas em um equipamento JEOL JEM 120 kV, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram dispersas em água milli-Q em banho de ultrassom por 15 minutos e, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão das amostras foi adicionada sobre grades de cobre recobertas com um filme fino de carbono sobre um filme de carbono do tipo *holey*. As análises dos nanocompósitos preparados utilizando soluções de grafeneto foram realizadas em um equipamento Hitachi-H600, utilizando uma voltagem de 75 kV. As grades foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão das amostras sobre grades de Cu recobertas com filme fino de carbono do tipo *holey*. Após secas, essas foram lavadas com uma gota de H_2O milli-Q, acetona e 2-propanol.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento Tescan MEV por efeito de campo (FEG – *field emission gun*), utilizando uma voltagem de 10 kV e detector de elétrons secundários e retroespalhados. Para essas análises as amostras na forma de pó foram aderidas a uma fita dupla face de cobre. Também foram realizadas medidas dos filmes depositados sobre ITO e SWCNT/PET. Para a análise das dispersões de GO, rGO e compósitos grafeno/Ni, uma gota da dispersão foi colocada sobre substratos de Si e posteriormente seca a 70 $^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Os espectros de EDS foram obtidos no MEV-FEG citado anteriormente, utilizando um acessório de EDS da Oxford. Para a aquisição dos espectros foi utilizado uma voltagem de 10 kV e uma magnificação de 10 mil vezes.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM - *atomic force microscopy*) das amostras de rGO sobre mica foram obtidas no modo não-contato,

em temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 (Shimadzu) com ponteira de silício (Nanoworld). Para a caracterização das amostras de grafeneto, as imagens de AFM foram obtidas em um equipamento NanoScopeIII MultiMode com ponteira da Bruker (modelo MPP-111000). Após depositadas sobre mica e secas, estas foram lavadas com H₂O milli-Q, acetona e 2-propanol e posteriormente secas a 100 °C a vácuo.

A espessura dos filmes foi determinada através de um perfilômetro Veeco Dektak, utilizando uma força de 7 mg. Para a análise dos filmes de CA, foi depositada uma camada de aproximadamente 50 nm de Cr sobre os filmes e foi utilizada uma força de 5 mg para a perfilometria, uma vez que eles não apresentaram uma boa adesão no substrato de ITO.

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS - *X ray photoelectron spectroscopy*) foram obtidas em um XPS K α da ThermoFisher Scientific, utilizando uma fonte de raios X de Al monocromatizado (1486,6 eV) com *spot size* de 200 μ m. Espectros de baixa e alta resolução foram obtidos utilizando uma energia de varredura de 200 eV e 40 eV, respectivamente.

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em um potenciostato μ AUTOLAB conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES 4.9. O sistema foi constituído por um eletrodo de trabalho (ITO modificado com área ativa de 1 x 1 cm, ou SWCNT/PET modificado), um eletrodo auxiliar (platina) e um eletrodo de referência [Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹)]. As medidas de voltametria cíclica do dispositivo assimétrico foram feitas conectando os plugs dos eletrodos auxiliar e referência no mesmo eletrodo (ITO não modificado, modificado com CA ou SWCNT/PET modificado com CA). Para as medidas de espectroeletroquímica UV-Vis, a área ativa delimitada foi de 1 x 1,5 cm. A modificação dos eletrodos com as amostras NiG-NMP e NiG-THF foram feitas através de *drop cast* utilizando um volume conhecido da amostra diluída na superfície do ITO seguido de aquecimento sob vácuo a 100 ° C durante 1 hora. Todas as modificações com os nanocompósitos e os grafenetos foram feitas visando manter a mesma quantidade de grafeno sobre os substratos de ITO (0,16 μ g). Também foram feitas modificações com soluções de Ni(OAc)₂ preparadas em NMP e THF. A quantidade molar de Ni(OAc)₂ depositada sobre esses substratos foi a mesma que a utilizada para as modificações dos eletrodos com as amostras **NiG-NMP-4** e **NiG-THF-4**.

As medidas de carga-descarga foram feitas utilizando o mesmo aparato experimental que o utilizado para as medidas voltamétricas. Os potenciais de corte utilizados foram 0 e 0,5 V, para os filmes sobre ITO analisados em solução, e 0 e 1 V, para os filmes de **rGONi(OH)₂-4** sobre SWCNT/PET e para os dispositivos assimétricos com ITO e com SWCNT/PET como eletrodos. O estudo da corrente de carga-descarga utilizou as correntes de 7, 14, 28, 42, 70, 105, 140 e 280 μA , onde foram feitos 3 ciclos para cada corrente e no estudo de estabilidade, a corrente de 70 μA foi adotada, sendo realizados 2000 ciclos. Já para os filmes de **rGONi(OH)₂-4** sobre SWCNT/PET e para os dispositivos assimétricos, após as medidas de voltametria cíclica, eles foram ciclados a 7 μA 10 vezes e depois foram feitos os estudos de variação de corrente e de estabilidade.

As medidas de espectroeletroquímica UV-Vis foram feitas utilizando o potenciostato $\mu\text{AUTOLAB}$ com o mesmo arranjo de eletrodos inseridos em uma cela adaptada de vidro, a qual foi acoplada ao espectrofotômetro da Shimadzu UV-2450, operando no modo de absorbância e transmitância.

Os cronoamperogramas foram obtidos utilizando o mesmo aparato utilizado para as medidas de voltametria cíclica, sendo também utilizada uma placa de agitação a 1100 rpm com um agitador magnético.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB utilizando o software NOVA. Os eletrodos após serem ciclados, foram submetidos a um potencial de 0,39 V por 5 minutos e posteriormente foram realizadas análises de impedância na faixa de frequências de 10^4 a 10^{-1} Hz, usando uma amplitude do potencial de 10 mV e um potencial padrão de 0,39 V. O circuito equivalente foi gerado utilizando o software ZView.

Todas as medidas eletroquímicas foram feitas em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. Também foram feitas medidas voltamétricas em solução de 1 mol L⁻¹ LiClO₄ (Vetec) em carbonato de propileno (Aldrich) a 1 mV s⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS GRAFENO/Ni UTILIZANDO SOLUÇÕES DE GRAFENETO

A preparação de soluções de grafeneto (grafeno dopado negativamente) é feita a partir da solubilização de sais de GIC (*graphite intercalation compound*) em atmosfera inerte, onde a utilização de agitação magnética acelera o processo.^[71] Pénicaud et al.^[73] demonstraram que a obtenção dessas soluções é termodinamicamente favorável, acarretando em uma variação negativa da energia livre do sistema. Segundo os autores, o ganho entrópico a partir da dissolução do contra-íon e o aumento do grau de liberdade do grafeno são os principais responsáveis pela produção da solução de grafeneto. Devido à presença dessas cargas negativas, soluções de grafeneto preparadas em NMP e THF foram utilizadas como agentes redutores para a preparação de nanocompósitos grafeno/níquel metálico. Até o presente momento, esse é o primeiro trabalho utilizando soluções de grafeneto para essa finalidade.

Para a determinação das concentrações das soluções de grafeneto em NMP e THF preparadas a partir da solubilização do KC_8 comercial, volumes conhecidos dessas dispersões foram secos a vácuo e os extratos secos foram pesados e analisados por TG (FIGURA 26). Nota-se que ambos os solventes permaneceram no extrato seco com uma porcentagem elevada (62 e 56 %, para os grafenetos obtidos em NMP e THF, respectivamente). As concentrações das soluções de grafeneto encontradas foram 0,5 e 0,2 mg mL⁻¹ em NMP e THF, respectivamente.

Nas imagens de MET (FIGURA 27A e 27B), confirma-se a presença do solvente residual sobre as folhas de grafeno e a presença de franjas nessas folhas, as quais foram geradas pela presença de moléculas de solvente intercaladas, sendo que essas desaparecem com o tempo de exposição do feixe de elétrons.

As folhas de grafeno preparadas por esta rota em ambos os solventes mostraram um grande tamanho lateral, chegando até 10 µm e uma espessura média de 4 nm, indicando cerca de 10 folhas empilhadas, como visto nas imagens de MET e AFM (FIGURA 27A-B e 27C-D, respectivamente).

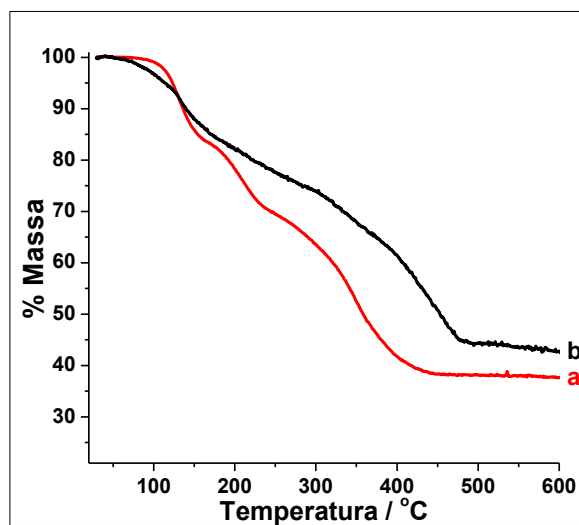


FIGURA 26. Curvas de TG dos extratos secos das amostras de grafeneto preparadas em NMP (a) e THF (b). Os termogramas foram obtidos em atmosfera de argônio com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

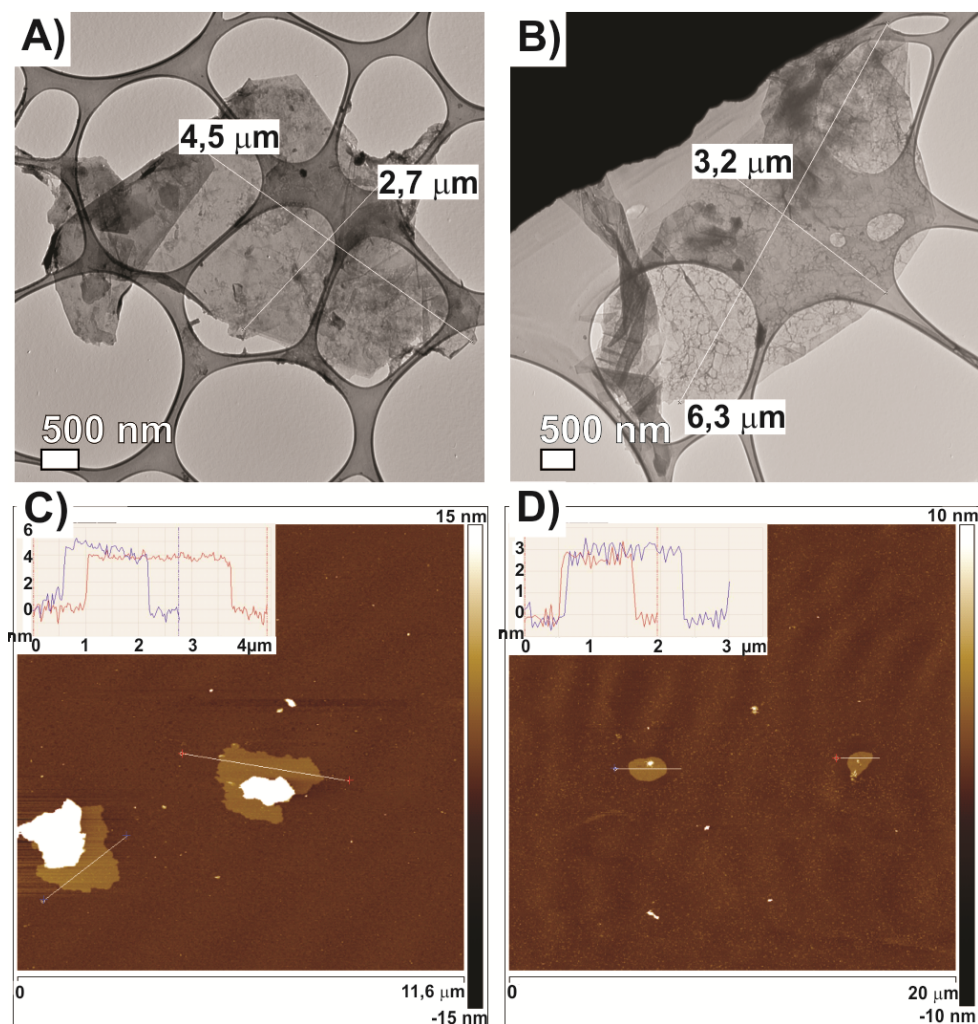


FIGURA 27. Imagens de MET (A e B) e AFM (C e D) dos grafenetos preparados em NMP (A e C) e THF (B e D). No detalhe de (C) e (D) estão os perfis de altura.

A presença dessas grandes folhas também é observada nas imagens de MEV presentes na FIGURA 28.

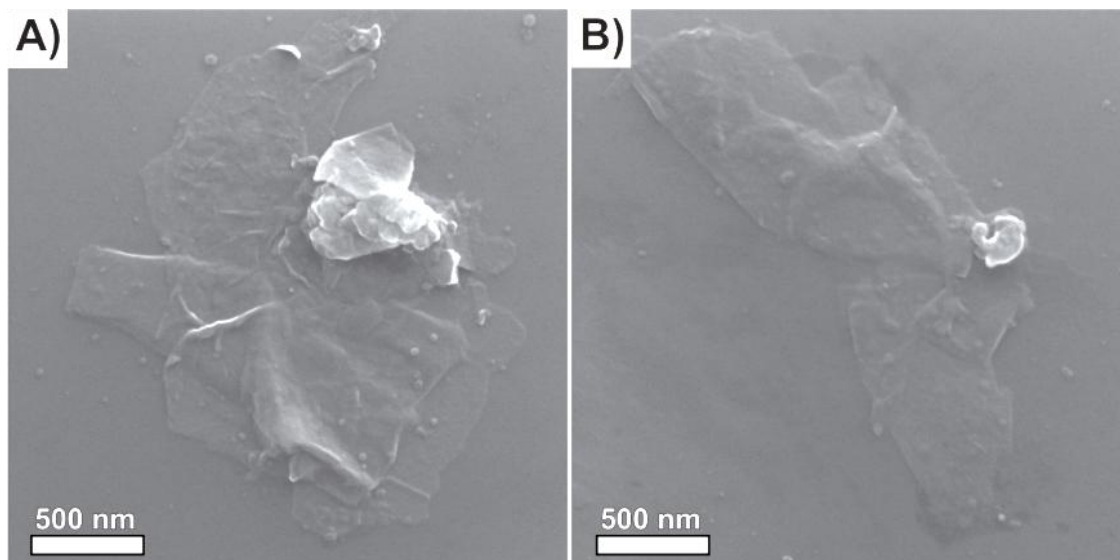


FIGURA 28. Imagens de MEV dos grafenets preparados utilizando NMP (A) e THF (B).

Soluções de grafeneto são extremamente sensíveis ao O_2 e H_2O , como relatado por Catheline et al.^[71], que oxida o material, o que é facilmente detectado pela espectroscopia de UV-Vis. Nas FIGURAS 29A e 29B encontram-se os espectros de UV-Vis das soluções de grafeneto preparadas em NMP e THF, respectivamente.

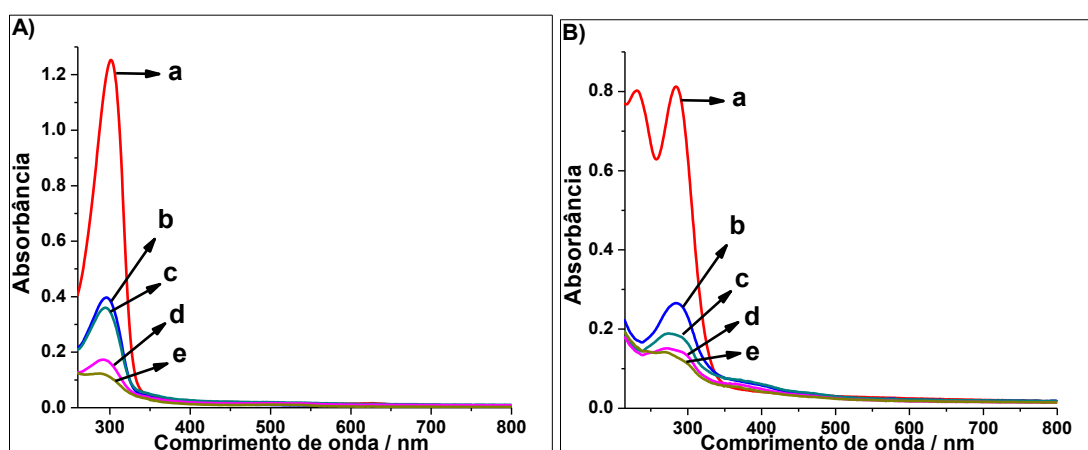


FIGURA 29. Espectros de UV-Vis das soluções de grafeneto em NMP (A) e THF (B), isoladas (a) e após serem expostas ao ar por 1 (b), 5 (c), 30 (d) e 90 minutos (e).

Nota-se a presença de bandas em 300 nm, para a solução em NMP, e 230 e 284 nm, para a solução em THF, as quais estão relacionadas com a presença de

cargas negativas nas folhas de grafeno.^[71] As atribuições das transições eletrônicas envolvidas nessas absorções ainda são desconhecidas e estão sendo estudadas pelo grupo do professor Dr. Alain Pénicaud. Ambas as soluções, após serem analisadas, foram expostas à atmosfera ambiente e após os tempos de 1, 5, 30 e 90 minutos foram analisadas novamente. Como esperado, para ambas as soluções houve uma diminuição significativa na intensidade das bandas relacionadas ao grafeneto, chegando a 10 e 17 % do valor inicial para as soluções em NMP e THF, respectivamente, após ficarem 90 minutos em contato com a atmosfera ambiente.

Na FIGURA 30 estão os espectros de UV-Vis das oito dispersões dos nanocompósitos grafeno/Ni após 24 horas de reação, e após exposição ao ar durante 1, 5, 30 e 90 minutos.

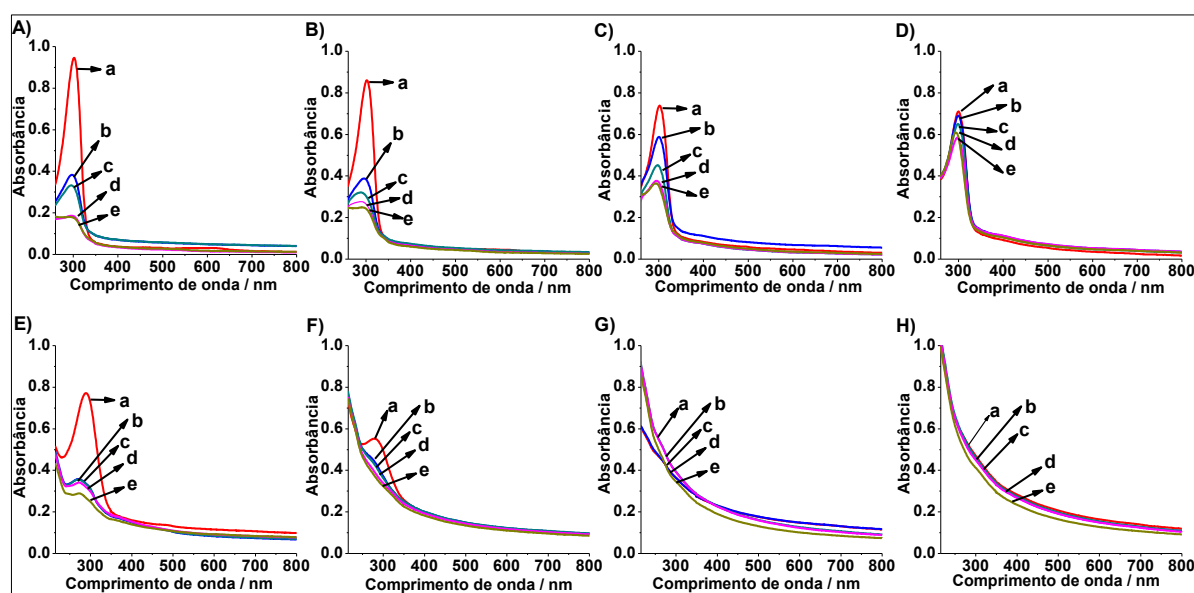


FIGURA 30. Espectros de UV-Vis das dispersões **NiG-NMP-1** (A), **NiG-NMP-2** (B), **NiG-NMP-3** (C), **NiG-NMP-4** (D), **NiG-THF-1** (E), **NiG-THF-2** (F), **NiG-THF-3** (G) e **NiG-THF-4** (H) em atmosfera inerte (a) e após exposição ao ar por 1 (b), 5 (c), 30 (d) e 90 minutos (e).

Nota-se diferentes comportamentos para cada solvente. Para os nanocompósitos preparados em NMP, os espectros mostram uma diminuição da intensidade da banda em 300 nm do grafeneto com o aumento da quantidade de Ni^{2+} na solução (absorbância de 0,88, 0,77, 0,62 e 0,57 para o **NiG-NMP-1**, **NiG-NMP-2**, **NiG-NMP-3** e **NiG-NMP-4**, respectivamente, nas curvas em vermelho). A diminuição na intensidade dessa banda é ainda maior para os compostos preparados em THF, onde as absorbâncias foram de 0,45 para o **NiG-THF-1** e 0,13 para o **NiG-THF-2**. Nas amostras **NiG-THF-3** e **NiG-THF-4**, as quais possuem as

maiores concentrações de Ni^{2+} , houve o desaparecimento dessa banda. Esses resultados indicam o consumo das cargas negativas do grafeneto na presença de Ni^{2+} , o que sugere a redução desses cátions. Essa redução dos íons Ni^{2+} parece ser muito mais eficaz em THF do que em NMP, o que pode estar associado ao potencial de redução desses cátions solvatados (ou coordenados) pelas moléculas de solvente. Como o NMP é uma molécula altamente coordenante, ela pode estar estabilizando os cátions Ni^{2+} e impedindo que ele seja reduzido pelo grafeneto.

A FIGURA 30 também mostra os espectros de absorção de cada solução após expostas ao ar. Da mesma forma que para as soluções de grafeneto, nas amostras NiG-NMP e NiG-THF a oxidação do grafeneto que não foi consumido na redução dos íons Ni^{2+} é evidenciada pela diminuição da banda em 300 nm.^[71] Novamente, o comportamento das amostras apresenta uma clara dependência com o solvente. As amostras obtidas em NMP mostraram uma influência na oxidação do grafeneto ao ar com a quantidade de Ni^{2+} , resultando numa solução altamente estável para o nanocompósito **NiG-NMP-4** (FIGURA 30D). A hipótese para a explicação desse fenômeno é que nesse sistema, as espécies coordenadas positivas de Ni^{2+} -NMP estabilizam a solução de grafeneto à oxidação do ar, provavelmente devido à ocorrência de interações eletrostáticas estáveis. Essa estabilização não é observada nas amostras de THF, como pode ser visto nas FIGURAS 30E e 30F, que mostra a diminuição da banda do grafeneto com a exposição ao ar.

A redução dos íons Ni^{2+} pelas soluções de grafeneto (em ambos os solventes) foi confirmada pela espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS - *X ray photoelectron spectroscopy*) presente na FIGURA 31 para o **NiG-THF-3**. Os espectros na região do Ni 2p são caracterizados pelos picos em 852,6 ($2p_{3/2}$) e 860,8 eV ($2p_{3/2}$ satélite), referente ao níquel metálico,^[135-137] e picos em 853,6, 855,4, 856,6 e 858,4 ($2p_{3/2}$) e 862,8 eV ($2p_{3/2}$ satélite), relacionados com Ni^{2+} .^[137-138] O sinal de várias espécies de Ni^{2+} são relatadas na literatura em torno de 855,4 eV ($2p_{3/2}$), como sais de níquel, NiCO_3 , Ni(OH)_2 , e NiO .^[137-138] Dessa forma, o intenso sinal de Ni^{2+} pode ser devido ao excesso de Ni(OAc)_2 utilizado em todas as sínteses e também devido à presença de NiO que possa ter formado nas superfícies das nanopartículas de níquel, já que as amostras foram expostas ao ar (cerca 10 s) antes da análise. A região do C 1s é composta pelos picos em 284,8 eV, característica de $\text{C}=\text{C}$ (sp^2) da estrutura do grafeno, e picos em 285,4, 286,4 e 288,2

eV, característicos de C-C (sp^3), CO e COO⁻, respectivamente, relacionados ao solvente e ao acetato remanescentes nos materiais.^[137, 139] Também verifica-se um pico em baixos valores de energia de ligação (284,1 eV), o qual pode ser interpretado como uma evidência de interação Ni-C atribuído a um ambiente como o Ni-carbeto na interface entre as nanopartículas de níquel e a superfície do grafeno.^[140-141] A baixa contribuição dos grupos oxigenados evidencia um grafeno de boa qualidade estrutural, como o esperado, uma vez que essa rota não envolve processos de sonicação e oxidação. Os nanocompósitos também revelaram picos em 377,5 eV (2s), referente ao K, o qual é um constituinte da solução de grafeneto, e também em 400,2 eV (1s) para as amostras obtidas em NMP referente ao N, o qual surge devido a remanescência do solvente (FIGURA 31D).^[142] Todos os materiais apresentaram espectros semelhantes aos do **NiG-THF-3**.

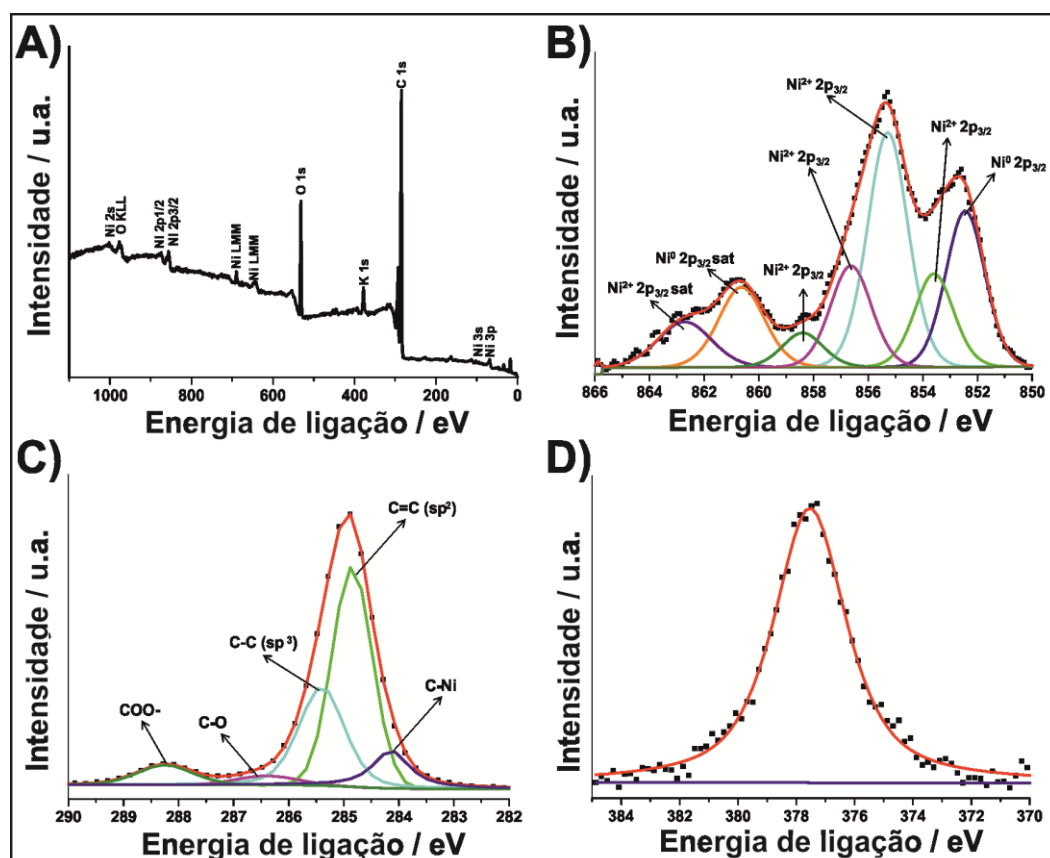


FIGURA 31. Espectros de XPS do **NiG-THF-3** em toda faixa de energia (A) e na faixa de energia de ligação do Ni 2p (B), C 1s (C) e K 2s (D).

As imagens de MET dos compósitos preparados em NMP e THF são apresentadas nas FIGURAS 32 e 33, respectivamente.

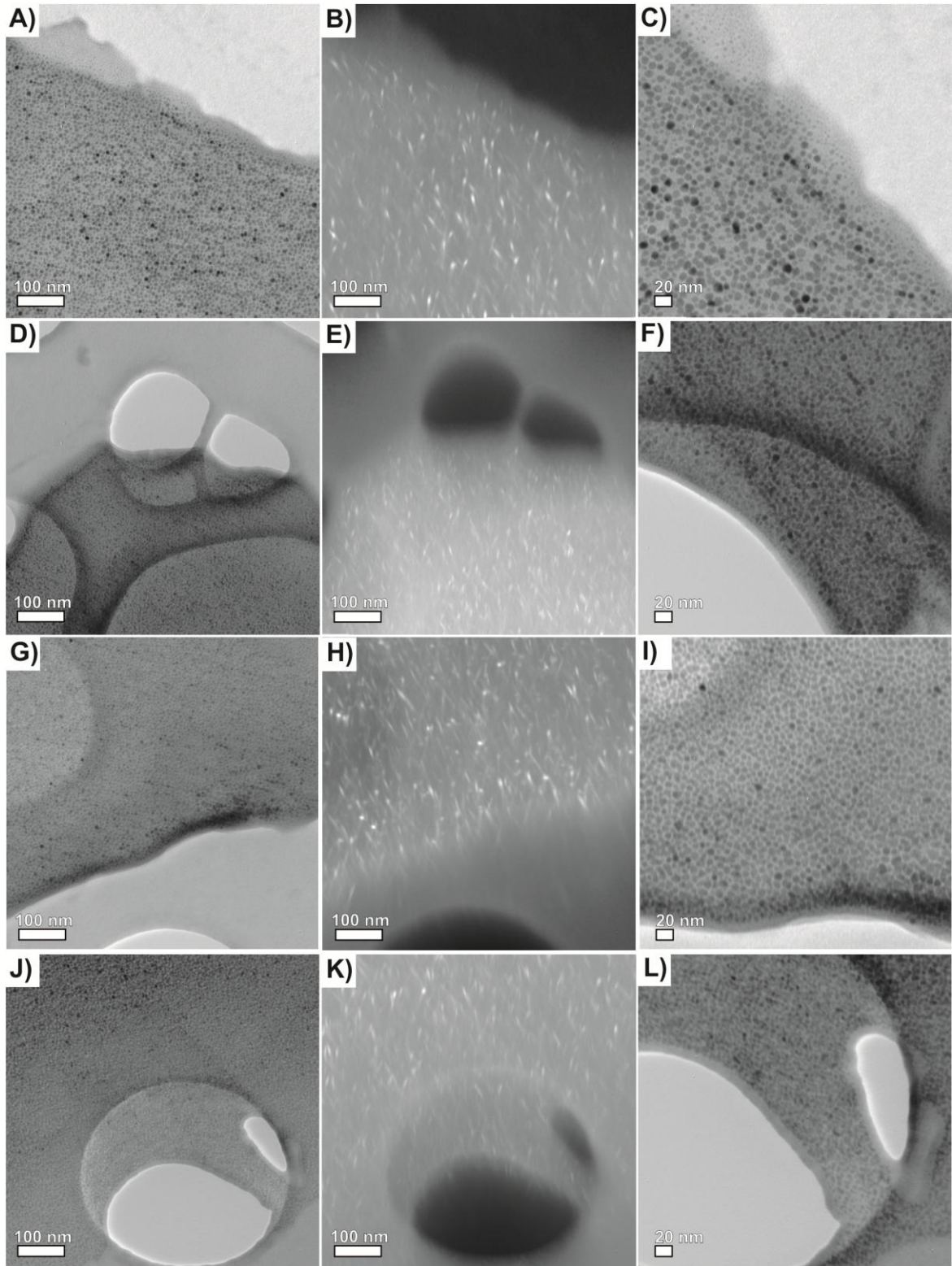


FIGURA 32. Imagens de MET do **NiG-NMP-1** (A, B e C), **NiG-NMP-2** (D, E e F), **NiG-NMP-3** (G, H e I) e **NiG-NMP-4** (J, K e L). As imagens em campo escuro (B, E, H e K) correspondem as mesmas regiões das imagens de campo claro (A, D, G e J). Foi utilizada uma voltagem de 75 kV.

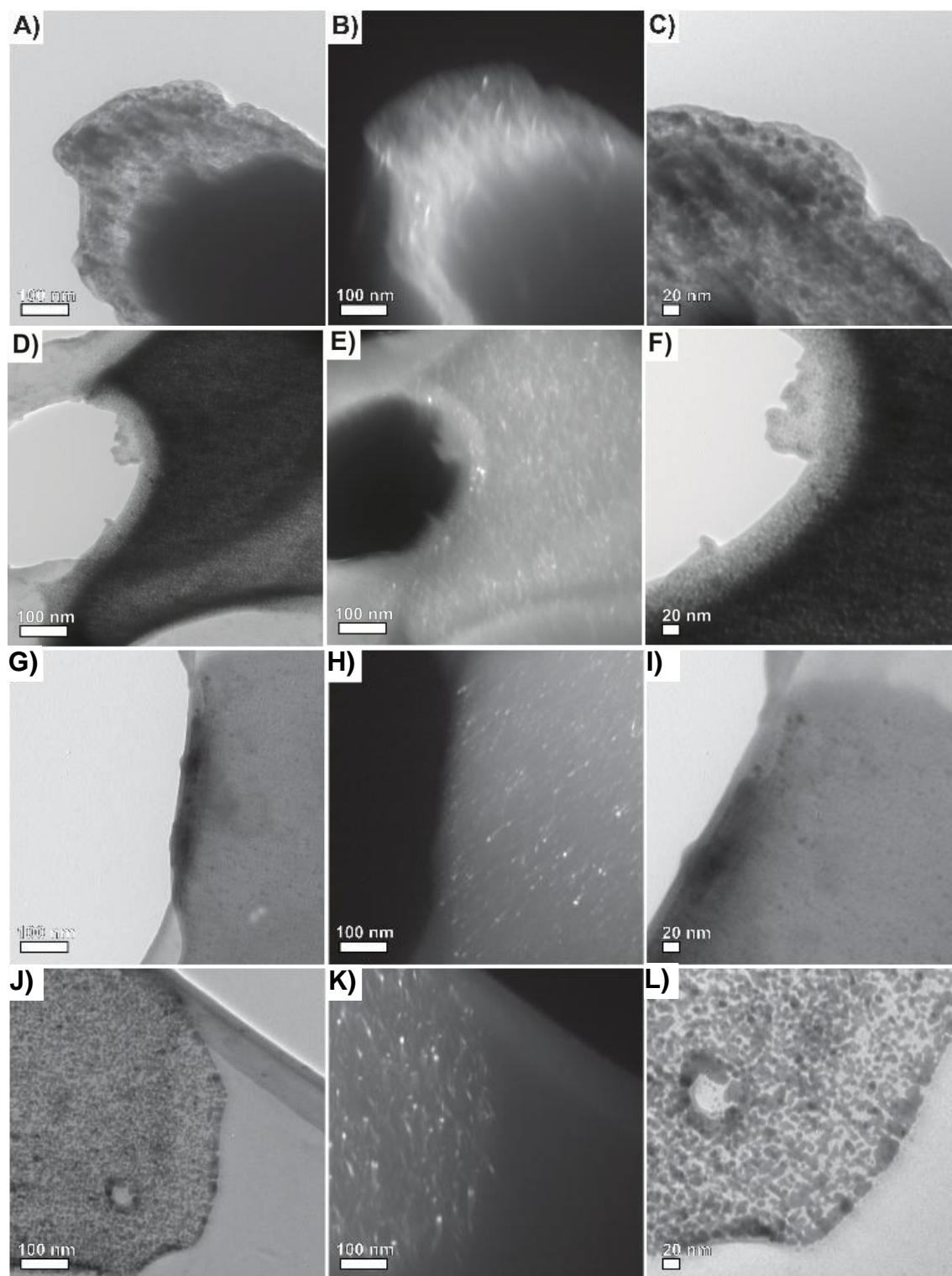


FIGURA 33. Imagens de MET do **NiG-THF-1** (A, B e C), **NiG-THF-2** (D, E e F), **NiG-THF-3** (G, H e I) e **NiG-THF-4** (J, K e L). As imagens em campo escuro (B, E, H e K) correspondem as mesmas regiões das imagens de campo claro (A, D, G e J). As imagens foram obtidos com voltagem de 75 kV.

As imagens de campo claro de todos os nanocompósitos mostram a presença de muitas nanopartículas com diâmetros entre 2 e 10 nm decorando as folhas de grafeno, indicando que o grafeneto está atuando como centro de

nucleação para as nanopartículas de níquel. Em ambos os solventes, essas nanopartículas mostraram um alto brilho nas imagens de campo escuro, indicando seu caráter cristalino.

Os histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel nos nanocompósitos preparados em NMP e THF estão representados na FIGURA 34, os quais mostram distribuições monodispersas semelhantes para ambos os solventes com um tamanho médio entre 4 e 5 ± 2 nm. Esses dados indicam que não houve influência significativa da relação Ni/grafeno e nem do solvente no tamanho médio de partícula.

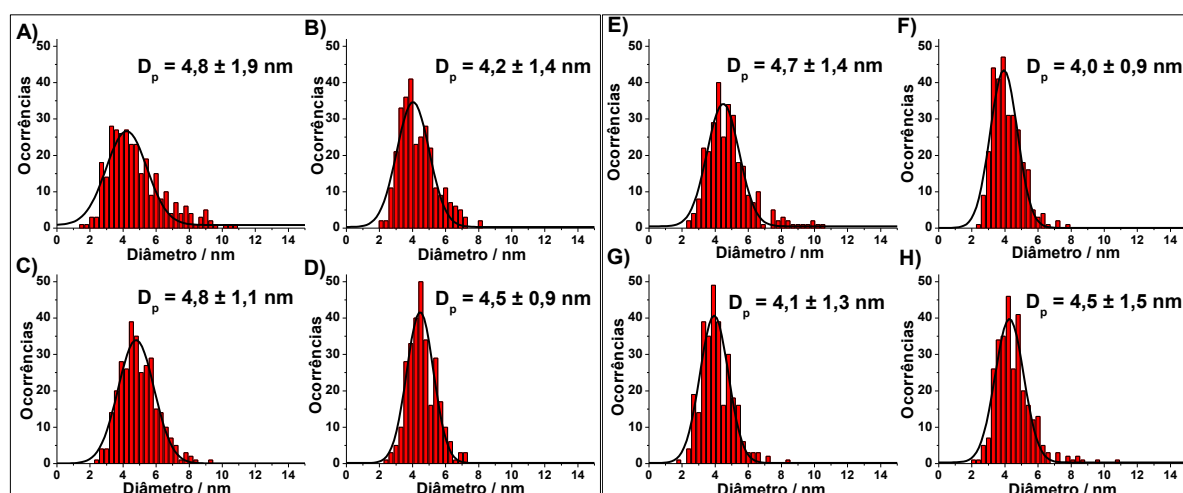


FIGURA 34. Histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de níquel das amostras **NiG-NMP-1** (A), **NiG-NMP-2** (B), **NiG-NMP-3** (C), **NiG-NMP-4** (D), **NiG-THF-1** (E), **NiG-THF-2** (F), **NiG-THF-3** (G) e **NiG-THF-4** (H).

Nas FIGURAS 35A-C encontra-se a imagem de MEV e espectros de EDS da amostra **NiG-NMP-4**. Observa-se na imagem MEV a presença de um grafeno espesso, o qual é constituído de Ni, C e O, como pode ser visto no espectro de EDS (FIGURA 35B). Verifica-se também que estes elementos estão homogeneamente distribuídos por todo o grafeno (FIGURA 35C). A presença de oxigênio pode ser relacionada com os grupos oxigenados nas folhas de grafeno, à presença de NiO ou ainda à presença de solvente intercalado, como foi observado na análise termogravimétrica e de XPS dessas amostras. O mesmo comportamento foi observado para os outros nanocompósitos.

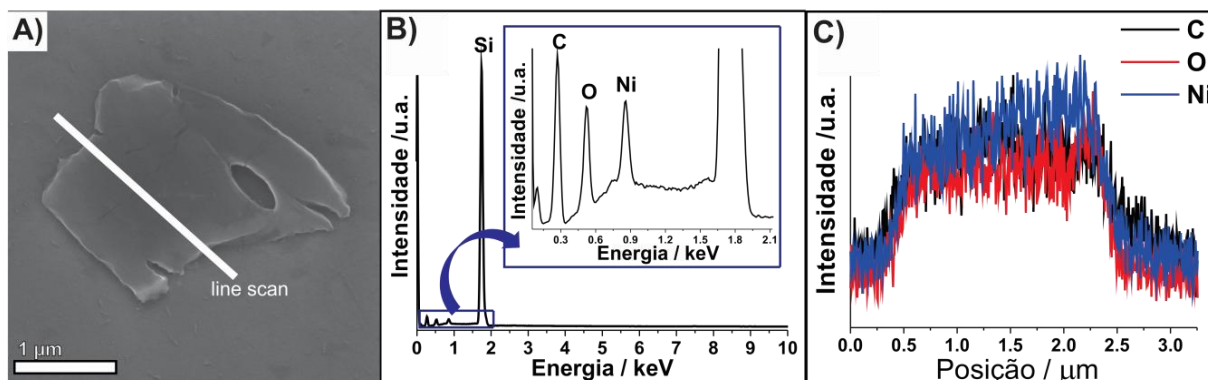


FIGURA 35. Imagem de MEV do **NiG-NMP-4** (A). Espectro de EDS (B) da região em (A). (C) Análise da seção transversal em (A) utilizando os sinais de C, O e Ni. O sinal do Si presente no espectro de EDS é referente ao substrato utilizado. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Todos os nanocompósitos foram usados para modificação de eletrodos de ITO, usando a mesma quantidade de grafeno sobre os eletrodos para avaliar a influência da variação da quantidade de níquel nas amostras na resposta das espécies eletroativas $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiOOH geradas em meio alcalino. Após as modificações, os eletrodos foram ciclados em 1 mol L^{-1} de NaOH e os 100^{os} voltamogramas cíclicos são apresentados nas FIGURAS 36A e 36B, para as amostras obtidas em NMP e THF, respectivamente.

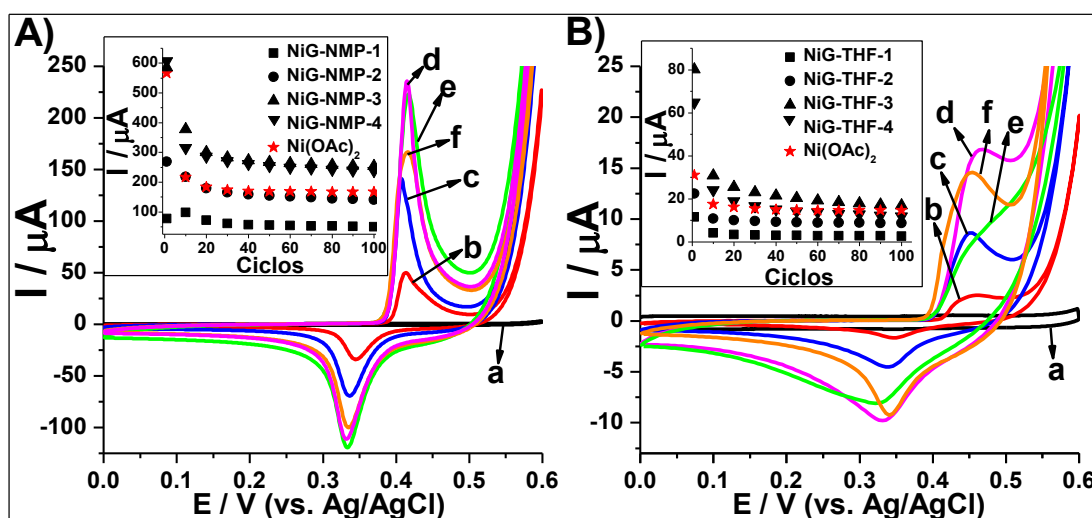


FIGURA 36. (A) 150^o voltamograma do grafeneto (a), **NiG-NMP-1** (b), **NiG-NMP-2** (c), **NiG-NMP-3** (d), **NiG-NMP-4** (e) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f), e (B) grafeneto (a), **NiG-THF-1** (b), **NiG-THF-2** (c), **NiG-THF-3** (d), **NiG-THF-4** (e) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f). Os detalhes referem-se às correntes de pico anódico por número de ciclos. Os voltamogramas foram obtidos a 50 mV s^{-1} em meio de NaOH 1 mol L^{-1} .

Todos os eletrodos modificados apresentaram o par redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, exceto os eletrodos modificados com apenas as soluções de grafeneto. No entanto, as correntes de pico são mais intensas para as amostras obtidas em NMP. Isso

sugere que a presença de THF como solvente residual nas amostras pode diminuir a quantidade dessas espécies eletroativas e afetar o processo redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, conforme sugerido pelos picos mais largos observadas no perfil voltamétrico dessas amostras. Para os dois sistemas, quanto maior a proporção de níquel no nanocompósito, mais intenso é o pico de corrente dos eletrodos modificados, exceto para o **NiG-NMP-4** e **NiG-THF-4**, os quais têm os picos de corrente com intensidade semelhantes ao **NiG-NMP-3** e **NiG-THF-3**, respectivamente, sugerindo uma saturação na formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Observa-se também que os eletrodos modificados com o **NiG-THF-3** e o **NiG-NMP-3** possuem maiores intensidades de pico de corrente do que os eletrodos modificados com as soluções de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, indicando um maior número de sítios eletroativos nesses nanocompósitos, mesmo eles possuindo uma menor quantidade de níquel. Nos detalhes das FIGURAS 36A e 36B pode ser observado que todas as amostras atingem um pico de corrente estável em cerca de 60 ciclos. Essa diminuição da intensidade do pico de corrente pode estar relacionada com possíveis modificações na morfologia e estrutura do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, diminuindo o número de sítios eletroativos no material.^[29]

A influência da velocidade de varredura no processo redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ foi avaliada para todos os nanocompósitos obtidos em NMP e THF (FIGURAS 37A e 37B, respectivamente).

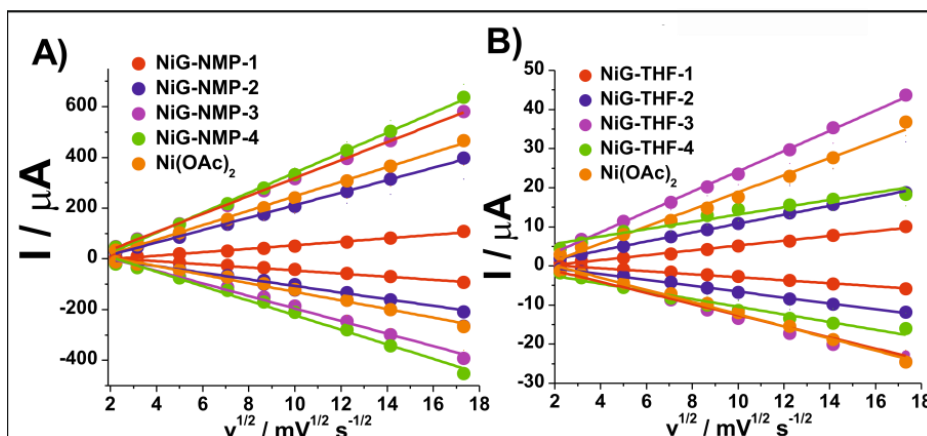


FIGURA 37. Corrente de pico anódico e catódico em função de $v^{1/2}$ para os materiais obtidos em NMP (A) e em THF (B). Todas as medidas foram realizadas em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os eletrodos foram primeiramente submetidos a 60 ciclos voltamétricos a 50 mV s^{-1} e, em seguida, foram ciclados utilizando as velocidades de 5 a 300 mV s^{-1} . Como pode ser observado, as intensidades dos picos de corrente são linearmente

dependentes da $v^{1/2}$, indicando um processo controlado por difusão, como esperado para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$.^[29] Como relatado na introdução, as espécies que difundem na reação de oxirredução do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ são os cátions do eletrólito de suporte (Na^+) hidratado.

As FIGURAS 38A e 38B mostram os espectros de EIS de todos os eletrodos modificados e o circuito equivalente adotado, onde R_b é a resistência global resultante da resistência do eletrólito, da resistência intrínseca do substrato e da resistência de contato entre o material ativo e o coletor de corrente; CPE é o elemento de fase constante, relacionado com a capacitância de dupla camada da superfície do nanomaterial; R_{tc} é a resistência de transferência de carga causada pela reação faradaica; Z_w é o elemento Warburg, o qual é referente à resistência da difusão de íons; e C_{int} é a capacitância gerada dentro do filme pela intercalação dos cátions hidratados do eletrólito de suporte.^[78]

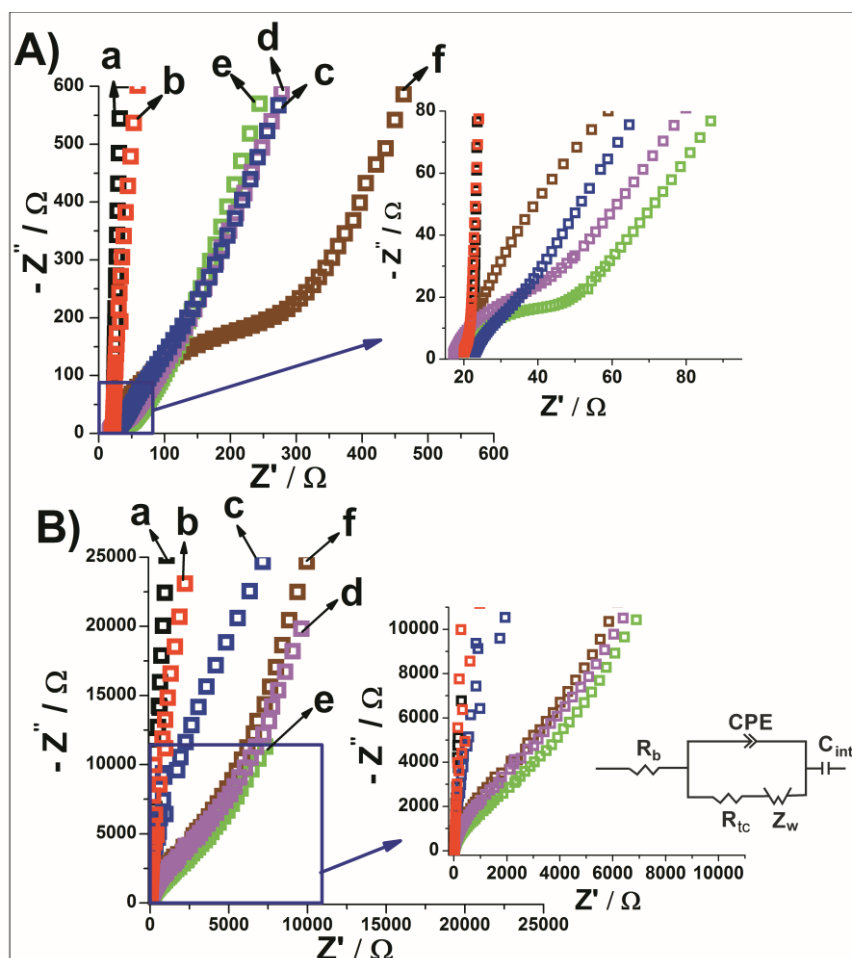


FIGURA 38. (A) Espectros de EIS do grafeneto (a), **NiG-NMP-1** (b), **NiG-NMP-2** (c), **NiG-NMP-3** (d), **NiG-NMP-4** (e) e $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f), e (B) grafeneto (a), **NiG-THF-1** (b), **NiG-THF-2** (c), **NiG-THF-3** (d), **NiG-THF-4** (e), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (f). No detalhe em (B) está o circuito equivalente adotado. Os espectros foram

obtidos utilizando um potencial base de 0,39 V, na faixa de frequência de 10^4 a 10^{-1} Hz, com amplitude de potencial de 10 mV e em meio de NaOH 1 mol L⁻¹.

Os nanocompósitos obtidos em NMP (FIGURA 38A) exibiram um diâmetro de semicírculo diferente na região de alta frequência em comparação com o eletrodo modificado com Ni(OAc)₂, indicando uma resistência à transferência de carga muito menor para os nanocompósitos (24, 27 e 7 Ω para o **NiG-NMP-4**, **NiG-NMP-3** e **NiG-NMP-2**, respectivamente) do que para o Ni(OAc)₂ (333 Ω). Esse menor valor de R_{tc} para os nanocompósitos está relacionado com a presença do grafeno e a elevada área superficial das nanopartículas de níquel.^[78, 143-144] Esse mesmo comportamento foi observado para as amostras obtidas em THF (1,61, 2,10 k Ω para o **NiG-THF-4** e **NiG-THF-3**, respectivamente, e 5,37 k Ω para o Ni(OAc)₂) embora muito menos pronunciado. No entanto, esses materiais apresentaram uma resistência muito maior de transferência de carga que os obtidos em NMP, indicando novamente que o THF também afeta o processo de oxidação do Ni(OH)₂, como também verificado nos voltamogramas cíclicos desses materiais. Os nanocompósitos com menor proporção de níquel (**NiG-NMP-1**, **NiG-THF-2** e **NiG-THF-1**) e os brancos de grafeno mostraram espectros semelhantes, típico de um comportamento capacitivo. Esse fenômeno pode estar relacionado com a menor quantidade de Ni(OH)₂ gerada a partir desses materiais, fazendo com que o espectro tenha uma maior contribuição do grafeno.

4.2 ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO GRAFITE ATRAVÉS DO MÉTODO HUMMERS MODIFICADO, ESFOLIAÇÃO DO Gr-O A GO, ESTUDO DA REDISPERSÃO DO GO E REDUÇÃO DO GO A rGO

A proposta de síntese de nanocompósitos entre rGO e níquel metálico envolve a redução simultânea do GO e Ni²⁺ em etileno glicol. Sendo assim, primeiramente estudamos a obtenção do GO, buscando produzir materiais com maior rendimento de oxidação e otimizando o processo de esfoliação, e a viabilidade da sua redução pelo método poliol.

Visando aumentar o rendimento de oxidação do grafite para a obtenção do GO a ser utilizado na síntese dos nanocompósitos rGONi(OH)_2 e rGONi , a temperatura e o tempo de oxidação do grafite pelo método Hummers modificado foram avaliados. As variações no tempo e na temperatura de oxidação do grafite produziram as amostras de **Gr-O1**, **Gr-O2** e **Gr-O3**, as quais apresentaram diferentes características. A oxidação do grafite em todas as amostras é evidenciada pelo alargamento do pico em $26,6^\circ$ ($d = 0,335 \text{ nm}$) do grafite (002) e também pelo aparecimento de um pico em $\sim 10^\circ$ ($d = 0,885 \text{ nm}$), referente aos planos (002) do Gr-O, o qual surge devido à inserção de grupamentos oxigenados nas folhas do grafite (FIGURA 39).^[145]

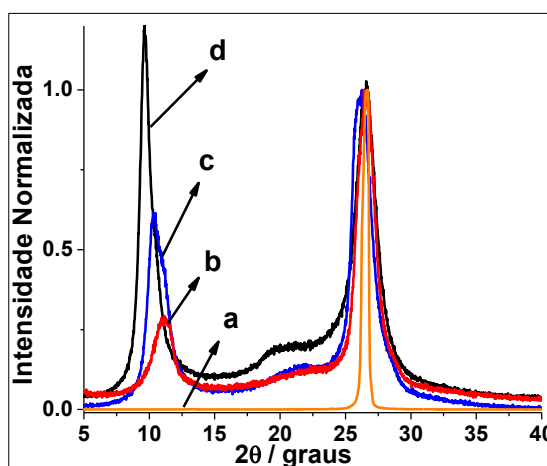


FIGURA 39. DRX das amostras de grafite (a), **Gr-O1** (b), **Gr-O2** (c) e **Gr-O3** (d). Os difratogramas foram normalizados com base no pico em $26,6^\circ$.

As diferentes intensidades entre esses dois picos nas amostras indicam diferentes graus de oxidação entre elas. A maior intensidade relativa do pico em 10° para o **Gr-O3** demonstra um material mais oxidado, como esperado, uma vez que ele é submetido a condições mais drásticas de oxidação. As razões entre as intensidades dos picos em $\sim 10^\circ$ e $26,6^\circ$ para o **Gr-O1**, **Gr-O2** e **Gr-O3** foram 0,30, 0,61 e 1,19, respectivamente. O deslocamento verificado para o pico em $\sim 10^\circ$ entre as amostras pode estar relacionado com diferentes quantidades de grupamentos oxigenados nas folhas do Gr-O, bem como a presença de diferentes quantidades de H_2O entre as folhas. Como o **Gr-O3** é o material mais oxidado, ele exibe um maior valor de d (0,915 nm) que o **Gr-O2** (0,851 nm) e o **Gr-O1** (0,754 nm), indicando uma maior quantidade de grupos oxigenados e moléculas de H_2O intercaladas.

Na FIGURA 40A estão as curvas de TG, coletadas em atmosfera de ar sintético, dessas amostras, onde nota-se 4 estágios de perda massa: 20-100 °C, 100-400 °C, 400-540 °C e 540-800 °C, atribuídos à perda de H₂O, eliminação de grupos funcionais, oxidação da estrutura carbônica do Gr-O e oxidação da estrutura carbônica do grafite parcialmente- ou não-oxidado, respectivamente.

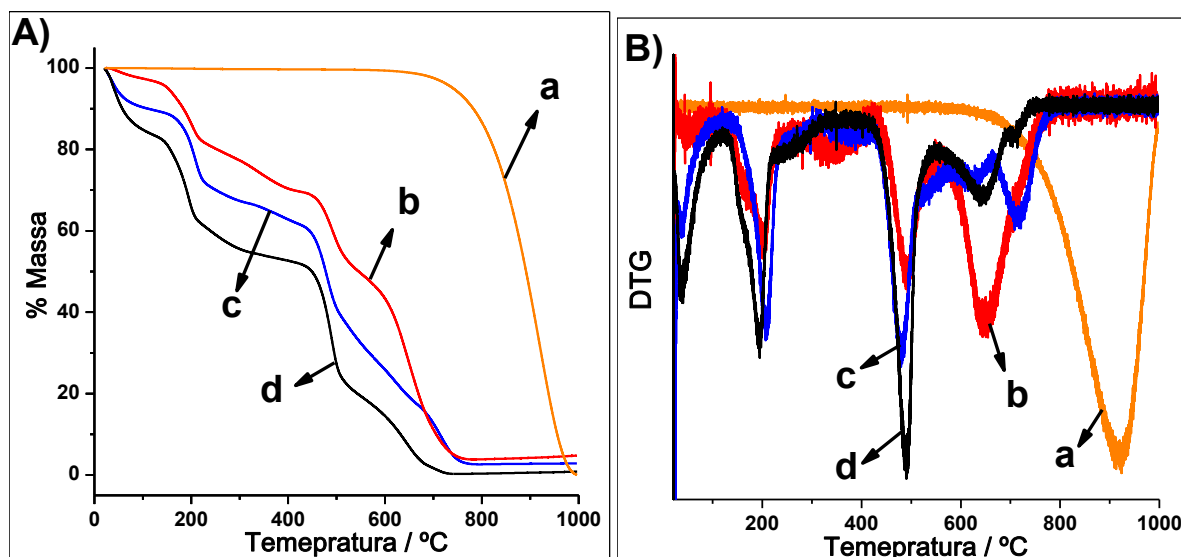


FIGURA 40. Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de grafite (a), **Gr-O1** (b), **Gr-O2** (c) e **Gr-O3** (d). As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de 5 °C min⁻¹.

Esses dados indicam uma maior oxidação do **Gr-O3**, o qual possui a maior perda de massa referente à oxidação da estrutura carbônica do Gr-O e eliminação de grupos funcionais, e menor perda de massa atribuída à oxidação da estrutura carbônica do grafite parcialmente- ou não-oxidado, como observado na TABELA 1. Também se verifica para essa amostra uma maior porcentagem de eliminação de H₂O, corroborando os dados de difratometria de raios X. Já para o material menos oxidado (**Gr-O1**), verifica-se a menor perda de massa referente à oxidação da estrutura carbônica do Gr-O e eliminação de grupos funcionais, e maior perda de massa atribuída à oxidação da estrutura carbônica do grafite parcialmente- ou não-oxidado, como esperado. A maior oxidação do **Gr-O3** também é comprovada nos gráficos de derivada das curvas termogravimétricas (DTG), onde o **Gr-O3** exibe picos mais intensos referentes ao segundo e terceiro eventos de perda de massa, e um pico de menor intensidade para o quarto evento de perda de massa (FIGURA 40B). Na TABELA 1 também estão presentes as temperaturas de oxidação de cada evento e temperaturas de eliminação de H₂O. Dessa forma, esse conjunto de dados

confirma a maior oxidação das amostras com o aumento da temperatura (de 4 para 25 °C) e tempo de oxidação do grafite (75 para 180 minutos).

TABELA 1. PERDA DE MASSA (TG) E TEMPERATURA MÉDIA (DTG) DOS QUATRO EVENTOS OBSERVADOS NAS CURVAS DE TG DAS AMOSTRAS **Gr-O1**, **Gr-O2** E **Gr-O3**.

	(1ª) 20 a 100 °C / %	(2ª) 100 a 400 °C / %	(3ª) 400 a 540 °C / %	(4ª) 540 a 800 °C / %	T _{1ª} / °C	T _{2ª} / °C	T _{3ª} / °C	T _{4ª} / °C
Gr-O1	2,6	21,9	19,2	47,3	48	202	493	650
Gr-O2	9,7	23,8	28,1	32,0	39	208	480	716
Gr-O3	15,2	30,2	31,9	20,4	38	194	490	645

Os espectros de FT-IR apresentados na FIGURA 41A mostram a presença de bandas em 3570/3425/3190 cm^{-1} (ν_{OH}), 2962/2920/2850 cm^{-1} (ν_{CH}), 1726 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ de COOH), 1625 cm^{-1} (δ de H_2O), 1574 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1402 cm^{-1} (δ de C-OH), 1220 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$ de epóxidos) e 1060 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) relacionadas aos grupos funcionais oxigenados presentes nas amostras (carboxilas, carbonilas, hidroxilas e epoxilas), confirmando a oxidação do grafite em todas elas.

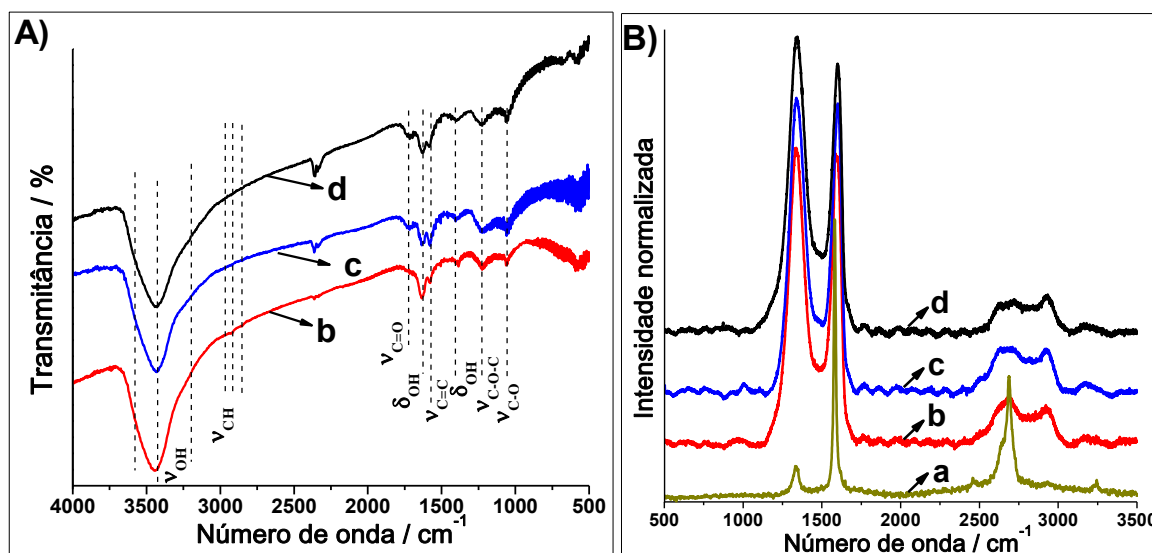


FIGURA 41. Espectros de FT-IR (A) e espectros Raman (B) do grafite (a), **Gr-O1** (a), **Gr-O2** (b) e **Gr-O3** (c). Os espectros Raman foram registrados utilizando um laser de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Na FIGURA 41B estão os espectros Raman desses materiais. Nota-se a presença das bandas D (1339 cm^{-1}), G (1584 cm^{-1}), D' (1600 cm^{-1}), G' (2689 cm^{-1}), D+G (2932 cm^{-1}) e 2D' (3170 cm^{-1}). A elevada intensidade da banda D confirma a presença de grupamentos oxigenados nos materiais, bem como defeitos estruturais,

uma vez que essa banda está diretamente relacionada com essas características de materiais carbonáceos. O aparecimento da banda D no espectro do grafite é devido ao tratamento com HF realizado pela Nacional de Grafite para a retirada de impurezas metálicas.

A esfoliação das amostras de Gr-O foi feita utilizando ultrassom de ponta (1, 5, 10 e 15 minutos) e banho de ultrassom (90 minutos). Para esse estudo fez-se uso do **Gr-O1** em H₂O milli-Q, utilizando uma concentração de partida de 1 mg mL⁻¹. Verifica-se nos espectros de UV-Vis das dispersões obtidas (FIGURA 42A) a presença de um perfil típico do GO, caracterizado pelas bandas em 230 e 300 nm, atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ das ligações C-C dos anéis aromáticos e à transição $n-\pi^*$ das ligações C=O, respectivamente.^[146] Na FIGURA 42B estão os valores de absorbância em 230 nm dos espectros de todas as dispersões obtidas, onde nota-se rendimentos similares utilizando 10 minutos de ultrassom de ponta e 90 minutos de banho de ultrassom, quanto à concentração de GO disperso, mostrando que o tempo de ultrassom pode ser otimizado para 10 minutos com o ultrassom de ponta. Esse tempo foi utilizado na esfoliação das outras amostras de Gr-O, pois essa condição levou a uma das maiores concentrações de GO em solução com um menor tempo gasto.

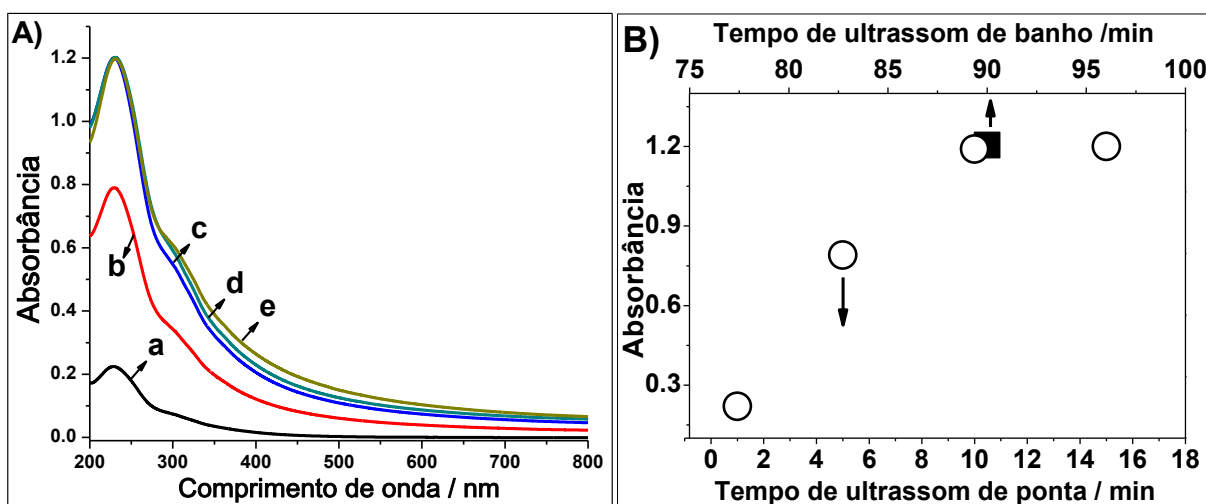


FIGURA 42. Espectros de UV-Vis (A) das dispersões de GO preparadas com 1 (a), 5 (b), 10 (c) e 15 minutos (d) de ultrassom de ponta e com 90 minutos de ultrassom de banho (e) a partir do **Gr-O1**. Absorbância da banda em 230 nm (B) dos espectros em (A).

As amostras de Gr-O também foram esfoliadas em etileno glicol, e os espectros de UV-Vis das dispersões preparadas em H₂O e em etileno glicol, ambas utilizando uma concentração de partida de 3 mg mL⁻¹, estão na FIGURA 43A.

Observa-se uma maior concentração de GO nas dispersões em H₂O, o que é consequência da maior interação do GO com esse solvente.^[146] Também se verifica que o **Gr-O3** produziu a dispersão de GO com maior concentração, consequência do maior grau de oxidação dessa amostra. As amostras de Gr-O também foram esfoliadas partindo-se de uma concentração de 1 mg mL⁻¹ em H₂O, e os valores absorvância da banda em 230 nm dessas dispersões e das preparadas com 3 mg mL⁻¹ de Gr-O, normalizados pela concentração de partida, estão apresentadas na FIGURA 43B. Verifica-se que o aumento da concentração de partida de Gr-O levou a um aumento proporcional da concentração de GO em dispersão para as 3 amostras. Na FIGURA 43C está uma foto das dispersões de **GO1**, **GO2** e **GO3** preparadas a partir de 1 mg mL⁻¹ em H₂O do **Gr-O1**, **Gr-O2** e **Gr-O3**, respectivamente.

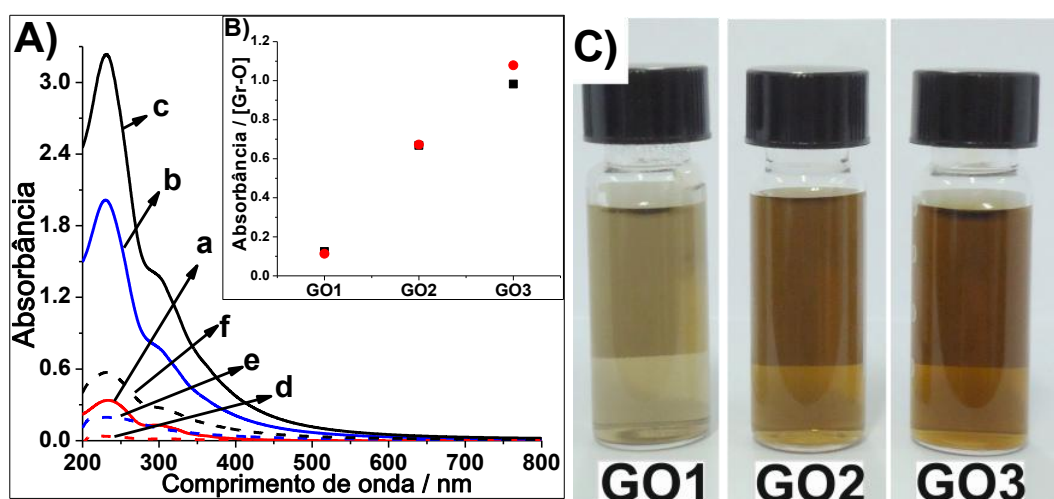


FIGURA 43. Espectros de UV-Vis (A) das dispersões de GO em H₂O (a, b, c) e em etileno glicol (d, e, f) a partir das amostras **Gr-O1** (a, d), **Gr-O2** (b, e) e **Gr-O3** (c, f). Absorbância em 230 nm (B) normalizada pela concentração de Gr-O de partida, 1 (■) ou 3 (●) mg mL⁻¹, para as dispersões de GO em H₂O. Foto das dispersões (C) de GO em H₂O partindo de 1 mg mL⁻¹ de Gr-O.

Através do controle de massa do material não disperso após o processo de esfoliação, foi calculada a porcentagem de GO disperso em H₂O para as três amostras. Os valores encontrados foram $13,1 \pm 2,9$, $40,1 \pm 3,7$ e $59,9 \pm 6,3$ %, levando a concentrações finais de $0,39 \pm 0,09$, $1,20 \pm 0,11$ e $1,80 \pm 0,19$ mg mL⁻¹ para as dispersões de **GO1**, **GO2** e **GO3**, respectivamente, partindo de uma concentração de 3 mg mL⁻¹ de Gr-O em H₂O. Esses dados comprovam a maior oxidação do grafite na amostra **Gr-O3**.

Os difratogramas das três amostras de GO após secas a 80 °C mostraram apenas a presença do pico em $\sim 10^\circ$, indicando que o processo de centrifugação das dispersões de GO foi efetivo para a remoção do grafite parcialmente- ou não-oxidado (FIGURA 44). As diferenças de intensidade de pico estão provavelmente relacionadas com as quantidades de amostras utilizadas na análise, pois a esfoliação do **Gr-O3** gerou uma maior quantidade de GO, o qual foi todo utilizado para a medida de difração de raios X. O halo observado em aproximadamente 20° pode estar relacionado com o empilhamento aleatório das folhas de GO.

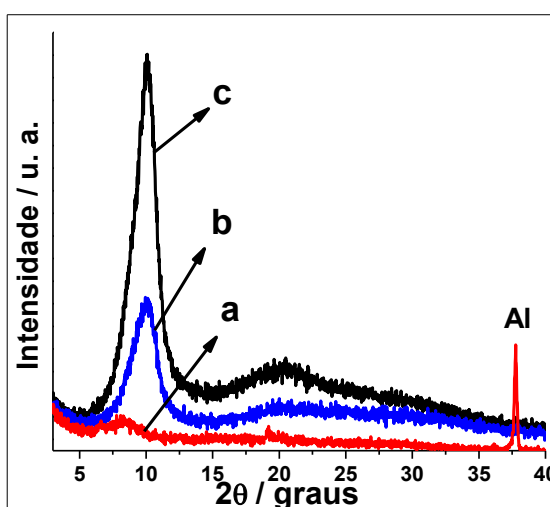


FIGURA 44. DRX das amostras de **GO1** (a), **GO2** (b) e **GO3** (c). O pico em torno de 38° é referente ao substrato utilizado.

A remoção do grafite parcialmente- ou não-oxidado foi confirmada pelas curvas TG (FIGURA 45A), onde se nota a presença do evento na faixa de 420 a 590 °C, referente à oxidação da estrutura carbônica do GO, e a ausência do evento de perda de massa acima de 600 °C, relativo à oxidação do grafite parcialmente- ou não-oxidado. Verifica-se também que o **GO1** apresentou uma maior estabilidade térmica frente à oxidação do esqueleto de carbono (44 °C), como pode ser observado na FIGURA 45B, o que pode estar relacionado com uma menor quantidade de defeitos e grupos funcionais nesse material, bem como a uma menor quantidade de certos grupamentos oxigenados (epoxilas), uma vez que esse é submetido a condições mais brandas de oxidação. Entretanto, nota-se na TABELA 2 que o **GO1** exibe uma maior perda de massa referente à eliminação de grupos funcionais, o que está em desacordo com os dados até então apresentados. Uma possível explicação para esse fato seria a eliminação de água em uma faixa mais

ampla de temperatura do que a que ocorre para o **GO2** e **GO3**, aumentando assim a porcentagem de perda de massa do segundo evento. Observa-se também no gráfico de DTG que o **GO1** exibe dois picos na faixa de eliminação de grupos funcionais, o que pode estar associado às diferentes composições de grupos oxigenados em cada amostra de GO, onde o **GO1** possuiria maior quantidade de hidroxilas, as quais tenderiam a ser eliminadas em uma menor temperatura do que grupamentos mais estáveis como carbonilas e epoxilas, por exemplo.^[147-148]

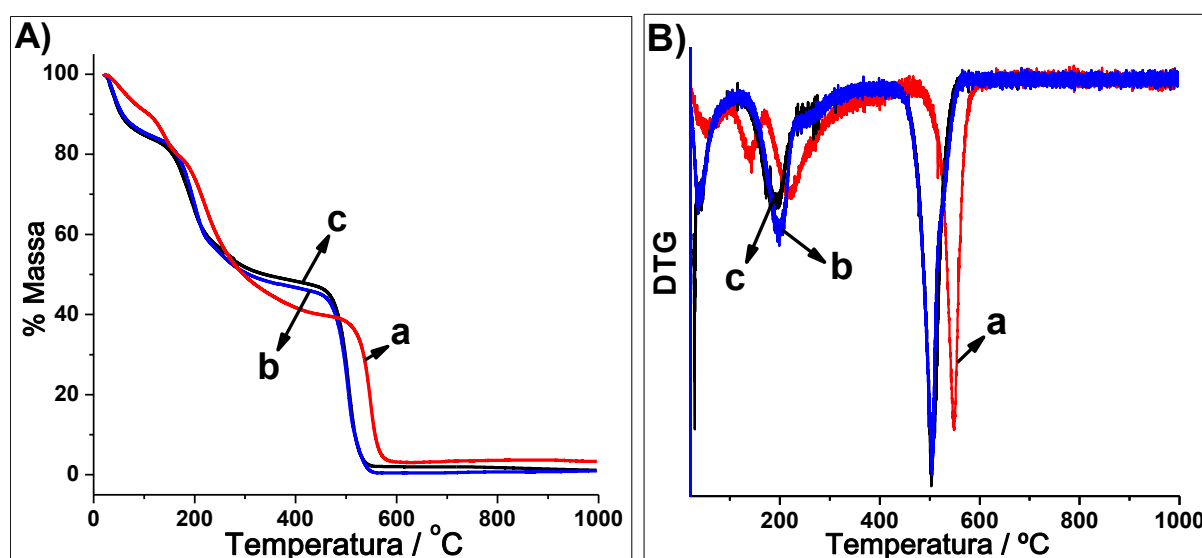


FIGURA 45. Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de **GO1** (a), **GO2** (b) e **GO3** (c). As análises foram feitas em ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

TABELA 2. PERDA DE MASSA (TG) E TEMPERATURA MÉDIA (DTG) DOS TRÊS EVENTOS OBSERVADOS NAS CURVAS DE TG DO **GO1**, **GO2** E **GO3**.

	(1ª) 20 a 115 °C / %	(2ª) 100 a 470 °C / %	(3ª) 420 a 590 °C / %	T _{1ª} / °C	T _{2ª} / °C	T _{3ª} / °C
GO1	9,2	51,3	36,4	57	141/221	549
GO2	15,5	38,5	45,8	41	199	505
GO3	15,9	36,6	45,5	41	193	505

Observa-se nos espectros de FT-IR das amostras de GO (FIGURA 46A) a presença das mesmas bandas relacionadas aos grupos funcionais oxigenados verificados nas amostras de Gr-O (carboxilas, carbonilas, hidroxilas e epoxilas). Entretanto, as intensidades relativas dos grupos oxigenados variam para essas amostras, onde o **GO1** possui as menores intensidades dessas bandas,

principalmente as relacionadas com os grupos carboxílicos ($\nu_{C=O}$) e epoxídicos (ν_{C-O-C}), confirmando que se trata da amostra menos oxidada.

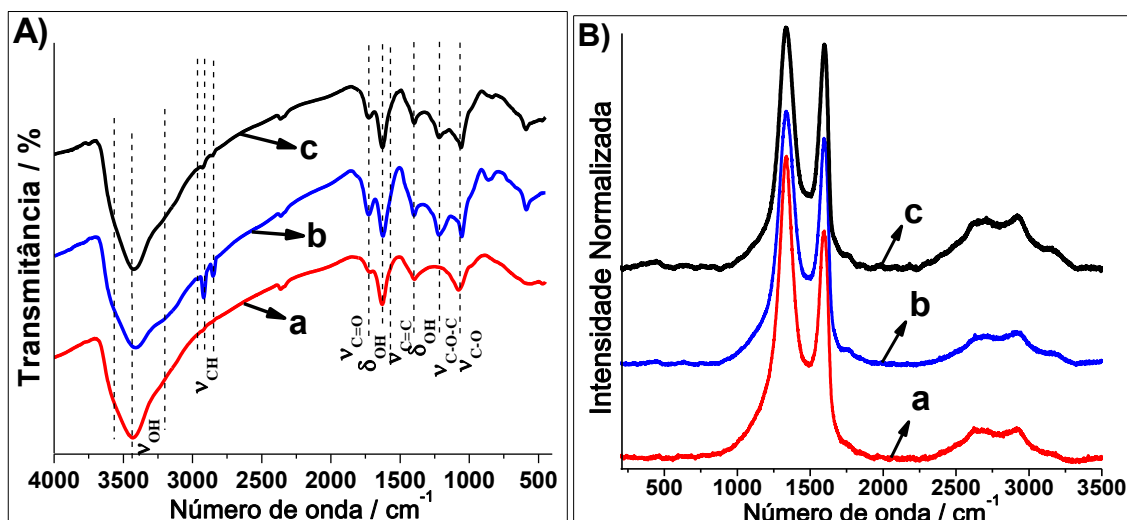


FIGURA 46. Espectros de FT-IR (A) e espectros Raman (B) das amostras de **GO1** (a), **GO2** (b) e **GO3** (c). Os espectros Raman foram registrados utilizando um laser de $\lambda = 632,8$ nm.

Os espectros Raman das amostras de GO estão na FIGURA 46B. Assim como verificado para as amostras de Gr-O, nota-se a presença das bandas D, G, D', G', D+G e 2D'. Uma forma de avaliar a qualidade estrutural de materiais carbonáceos é através da razão da intensidade das bandas D e G (I_D/I_G), onde maiores valores estão relacionados com uma maior quantidade de defeitos no material. Os valores obtidos para o **GO1**, **GO2** e **GO3** foram $1,78 \pm 0,07$, $1,53 \pm 0,1$ e $1,46 \pm 0,05$, respectivamente. Apesar das amostras **GO2** e **GO3** serem as mais oxidadas, elas apresentam menores valores de I_D/I_G . Esse fenômeno já foi observado por outros autores e ocorre quando o número de defeitos do material é elevado, fazendo com que a banda D não esteja mais relacionada com a quantidade de defeitos, mas sim com a probabilidade de se encontrar um aromático.^[149-150] Cançado et al.^[150] avaliaram amostras de grafeno bombardeadas com Ar^+ por espectroscopia Raman. Nesse trabalho, amostras com diferentes quantidades de defeitos foram analisadas, sendo calculados os valores de I_D/I_G . Os autores verificaram que o aumento da quantidade de defeitos levou a maiores valores de I_D/I_G . Porém, a partir de uma quantidade de defeitos, o aumento desses levou a uma diminuição dos valores de I_D/I_G .

As imagens de MEV das amostras de GO mostraram a presença de folhas com um formato irregular, com tamanhos laterais na faixa de 0,5 a 5 μm (FIGURA 47).

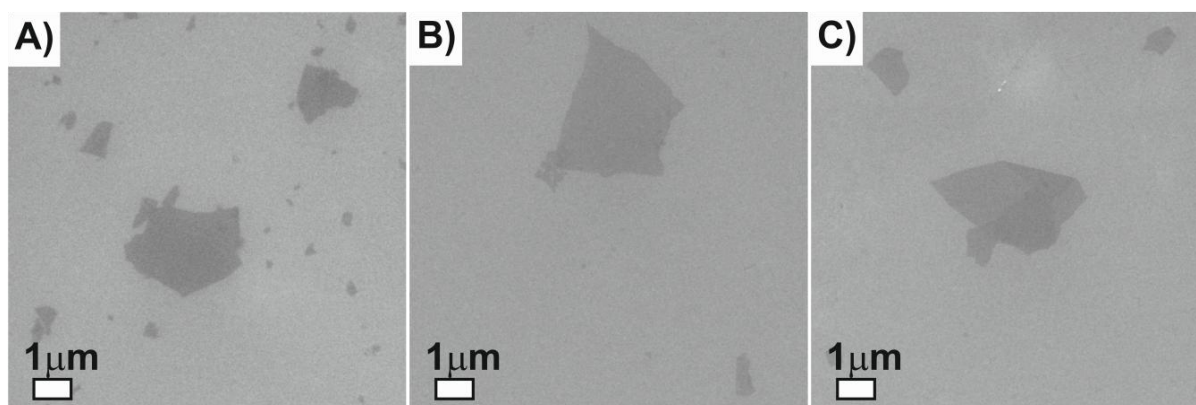


FIGURA 47. Imagens de MEV utilizando detector de elétrons secundários do **GO1** (A), **GO2** (B) e **GO3** (C). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Como a esfoliação do Gr-O apresentou maior rendimento quando realizada em água, uma alternativa para a preparação de dispersões de GO em outros solventes consiste da obtenção de GO esfoliado em água, a eliminação do solvente (GO seco) e a sua redispersão no solvente desejado. Dessa forma, foi avaliada a capacidade de redispersar em água o **GO1** seco. Nas FIGURAS 48A e 48B encontram-se fotos dessas redispersões assim que preparadas e após 24 horas em repouso, respectivamente.

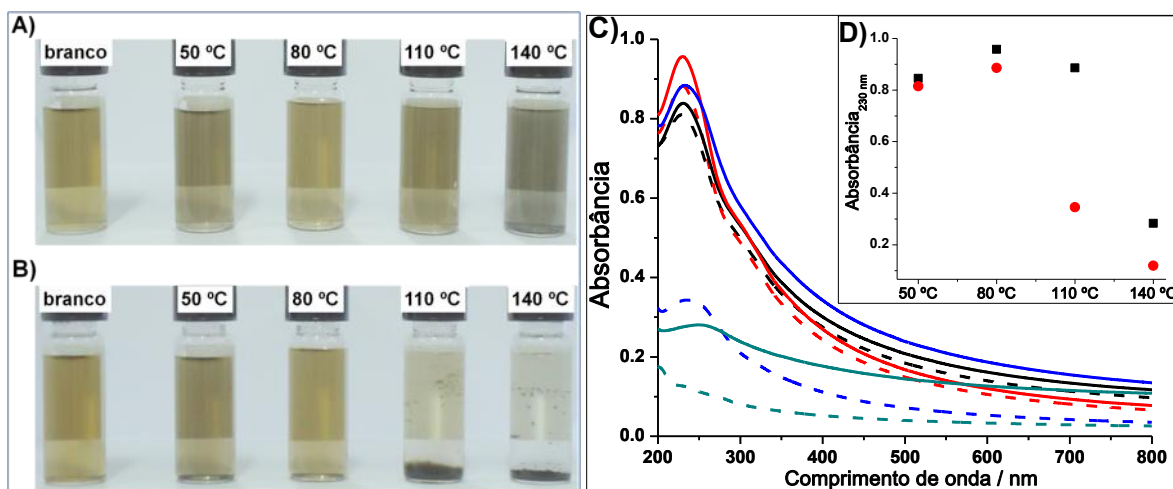


FIGURA 48. Foto das redispersões feitas com as amostras de **GO1** secas em diferentes temperaturas e da dispersão original (branco) em H_2O , assim que preparadas (A) e após 24 horas em repouso (B). Espectros de UV-Vis (C) das dispersões obtidas com as amostras de GO secas a 50 (—), 80 (—), 110 (—) e 140 °C (—) assim que preparadas (—) e após 24 horas em repouso (---). Absorbância em 230 nm (D) das dispersões assim que preparadas (■) e após 24 horas (●).

Todas as amostras geraram dispersões estáveis com exceção das obtidas com as dispersões secas a 110 e 140 °C, o que também é verificado nos espectros de UV-Vis dessas dispersões (FIGURA 48C). Esse fenômeno é facilmente observado no gráfico das absorbâncias da banda em 230 nm dessas dispersões (FIGURA 48D). Nota-se também que a dispersão preparada com a amostra de GO seca a 140 °C possui um máximo de absorção centrado em ~252 nm e não apresenta a banda em ~300 nm, indicando que esta temperatura pode ter levado a uma redução parcial do material. Esse dado é corroborado pela coloração preta dessa dispersão e pelos espectros de FT-IR dos sólidos (FIGURA 49A), onde se verifica diminuição das intensidades das bandas referentes a hidroxilas com relação às bandas atribuídas ao ν_{C-O} , com o aumento da temperatura de secagem.

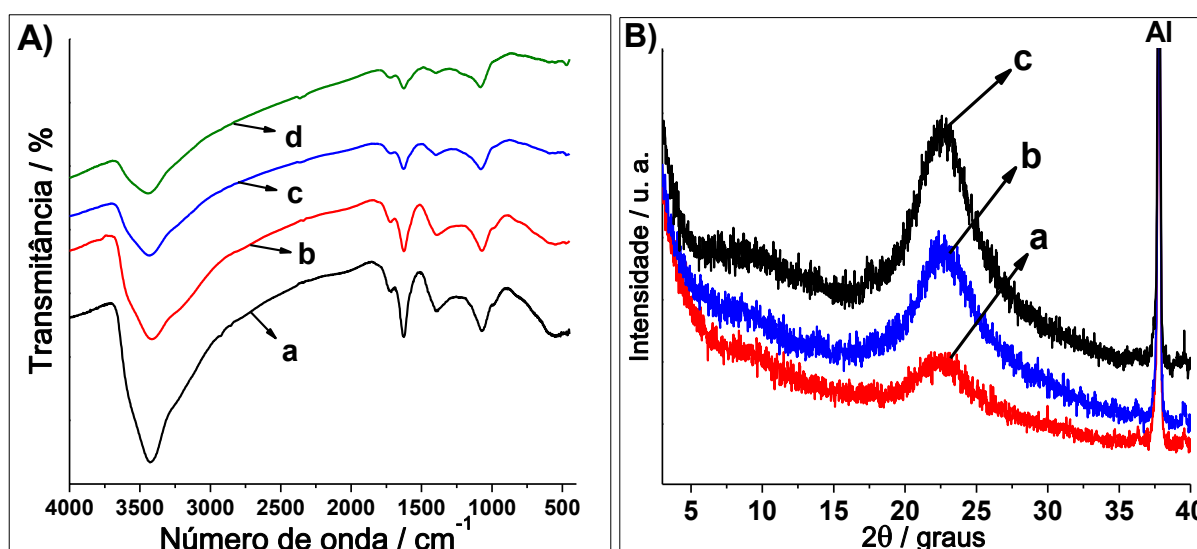


FIGURA 49. Espectros de FT-IR (A) dos sólidos de **GO1** secos a 50 (a), 80 (b), 110 (c) e 140 °C (d). DRX (B) das amostras **rGO1** (a), **rGO2** (b) e **rGO3** (c). O pico do alumínio nos difratogramas é devido ao substrato utilizado.

As três amostras de GO obtidas foram reduzidas pelo método poliol. Os DRX dessas amostras (FIGURA 49B) evidenciaram um deslocamento do pico em $\sim 10^\circ$ (002), observado nas amostras de GO (FIGURA 44), para $22,7^\circ$ (002), o que está relacionado com uma diminuição nas distâncias interplanares das folhas de GO devido à eliminação dos grupos funcionais, comprovando a redução de todos os materiais. Tanto para as amostras de GO como de rGO, esses picos surgem devido ao empilhamento das folhas após o processo de secagem, bem como devido à presença de mais de uma folha empilhada.

Assim como para as amostras de GO, as curvas de TG das amostras de rGO apresentam 3 eventos de perda de massa (FIGURA 50A).

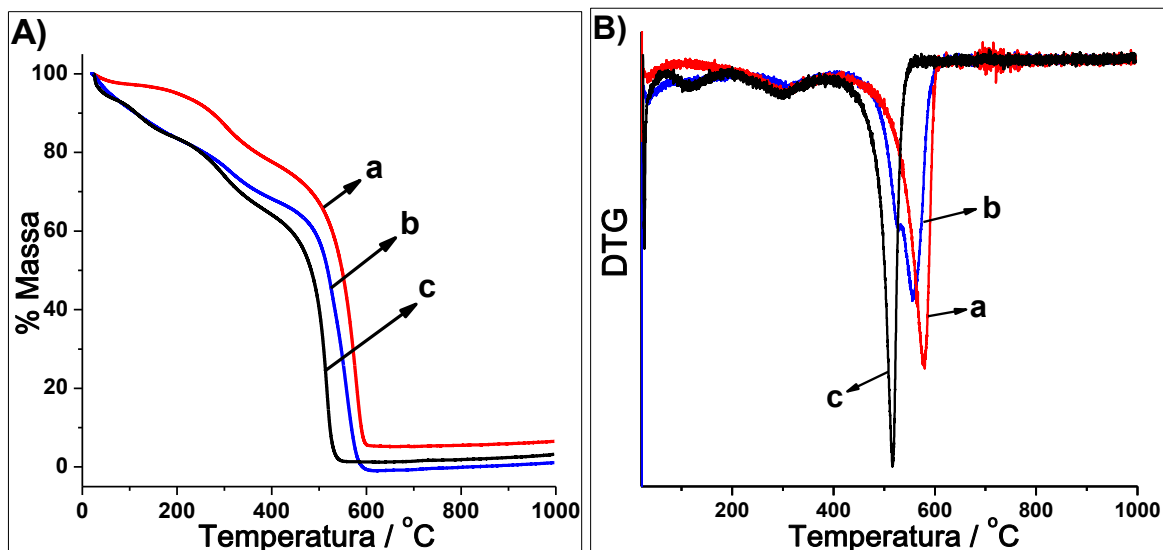


FIGURA 50. Curvas de TG (A) e DTG (B) das amostras de **rGO1** (a), **rGO2** (b) e **rGO3** (c). Os termogramas foram obtidos em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Mesmo após a redução das amostras de GO, verifica-se a remanescência de grupos funcionais (20,3, 25,1 e 28 % para o **rGO1**, **rGO2** e **rGO3**, respectivamente), sendo que **rGO3** é o que possui maior porcentagem, uma vez que advém do material mais oxidado. Essa diminuição na quantidade de grupos oxigenados dos rGOs faz com que eles apresentem uma menor quantidade de água intercalada do que os GOs, como pode ser observado na TABELA 3.

TABELA 3. PERDA DE MASSA (TG) E TEMPERATURA MÉDIA (DTG) DOS TRÊS EVENTOS OBSERVADOS NAS CURVAS DE TG DAS AMOSTRAS **rGO1**, **rGO2** E **rGO3**.

	(1ª) 20 a 105 °C / %	(2ª) 70 a 410 °C / %	(3ª) 390 a 630 °C / %	T _{1ª} / °C	T _{2ª} / °C	T _{3ª} / °C
rGO1	2,7	20,3	71,8	35	305	578
rGO2	7,3	25,1	68	35	130/310	555
rGO3	6,6	28	64,1	32	118/300	517

Comparando-se a temperatura de oxidação do esqueleto de carbono, retirada do gráfico de DTG (FIGURA 50B), das amostras de rGO com as de GO, observa-se uma maior estabilidade para as amostras de rGO, o que é consequência do re-estabelecimento parcial da estrutura de carbono sp^2 desses materiais, devido

ao processo de redução. Nota-se também que o **rGO1** possui a maior estabilidade térmica, indicando uma menor quantidade de defeitos presentes nessa amostra, como esperado, uma vez que essa é uma característica do **GO1**.

A presença de grupos oxigenados nas amostras de rGO é confirmada pelos espectros de FT-IR (FIGURA 51A), confirmando que o método de redução utilizado não elimina por completo os grupamentos oxigenados no rGO.

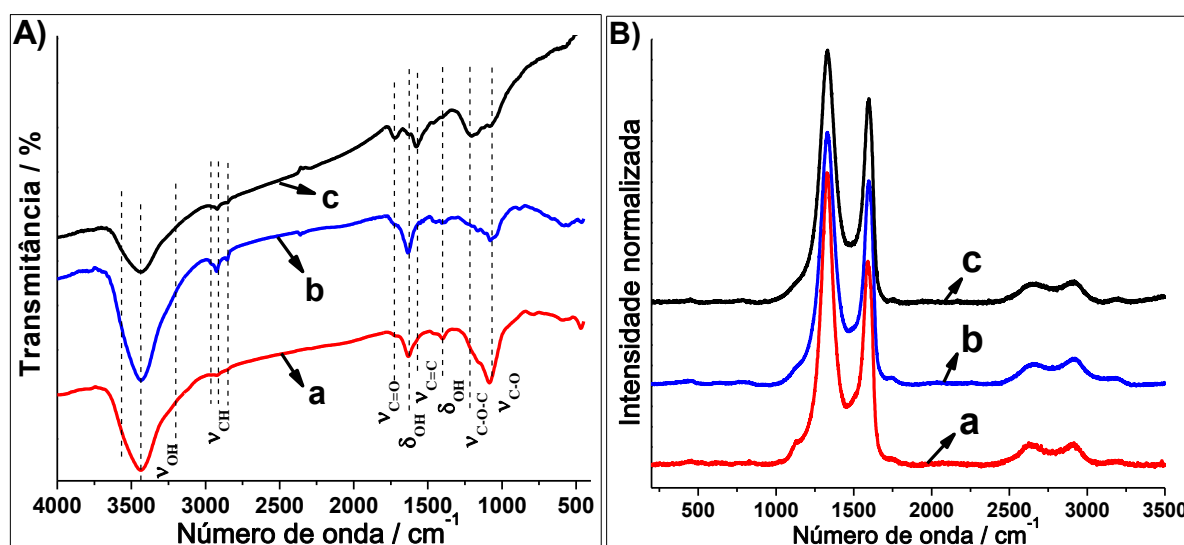


FIGURA 51. Espectros de FT-IR (A) e espectros Raman (B) das amostras de **rGO1** (a), **rGO2** (b) e **rGO3** (c). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser de $\lambda = 632,8$ nm.

As amostras de rGO também foram avaliadas por espectroscopia Raman (FIGURA 51B), onde observou-se uma intensificação da banda D com relação aos espectros das amostras de GO (FIGURA 46B), levando a maiores valores de I_D/I_G ($1,86 \pm 0,18$, $1,82 \pm 0,20$ e $1,48 \pm 0,08$ para o **rGO1**, **rGO2** e **rGO3**, respectivamente). Esse fenômeno é devido a re-estruturação das ligações C-C sp^2 e à formação de regiões contendo defeitos do tipo Stone-Wales (pentágonos e heptágonos) em meio a estrutura hexagonal de carbono sp^2 no rGO, bem como à ligações incompletas.

As amostras de rGO também foram analisadas por MEV (FIGURA 52A) e AFM (FIGURA 52B), onde verificou-se a presença de folhas com um tamanho lateral entre 0,5 a 5 μm , como também foi observado para as amostras de GO, e com menos de 15 folhas empilhadas, como observado no perfil de altura da secção transversal da imagem de AFM (FIGURA 52C).

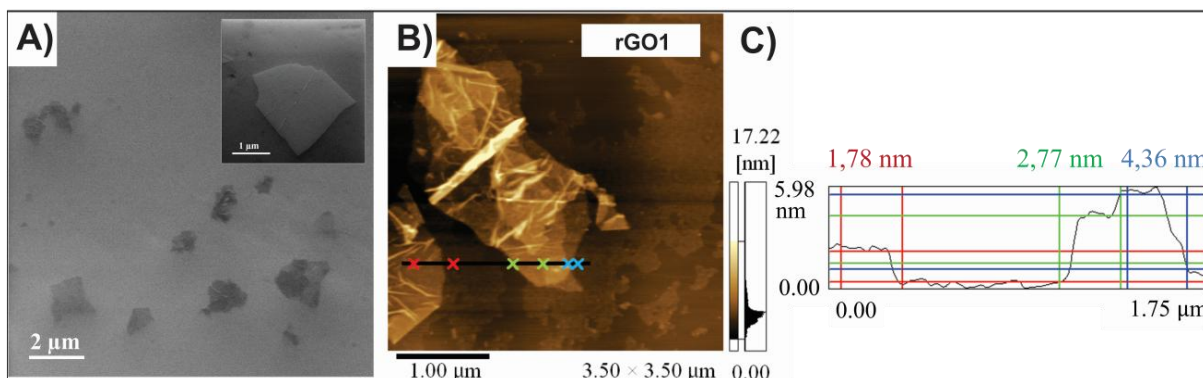


FIGURA 52. Imagens de MEV utilizando detector de elétrons secundários (A) e imagens de AFM (B) do **rGO1**. Perfil de altura (C) da secção transversal em (B). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV para a aquisição da imagem de MEV.

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS rGO/Ni OBTIDOS PELO MÉTODO POLIOL A 198 °C

A amostra **GO3** foi a utilizada para a síntese dos nanocompósitos devido ao seu maior rendimento de oxidação, sendo utilizadas as proporções mássicas GO/Ni²⁺ iguais a 1/0,1 (**rGONi-1**) e 1/0,5 (**rGONi-2**). Na FIGURA 53A estão os DRX dos nanocompósitos rGONi obtidos pelo método polioliol a 198 °C, bem como do rGO obtido na ausência de níquel.

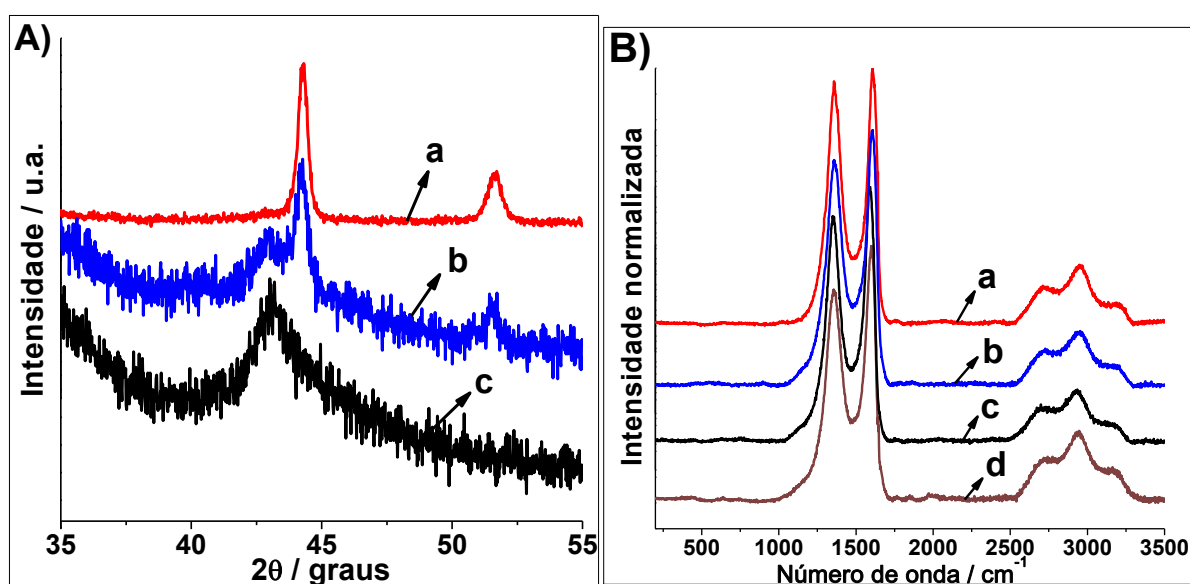


FIGURA 53. DRX (A) e espectros Raman (B) do **rGONi-2** (a), **rGONi-1** (b), **rGO** (c) e **GO3** (d). Os espectros Raman foram registrados utilizando um laser de $\lambda = 514,5$ nm.

Verifica-se a presença de um pico largo em $43,1^\circ$, referente ao conjunto de planos (100) do rGO,^[151-152] e picos em $44,3^\circ$ e $51,6^\circ$, atribuídos ao conjunto de planos (111) e (200) do níquel metálico com estrutura cúbica de face centrada –Ni_{fcc}– (JCPDS 87-0712), indicando que nessas condições experimentais tanto o GO como os íons Ni²⁺ foram reduzidos. Utilizando a lei de Scherrer (equação 22) foi possível calcular o tamanho médio de cristalito para cada amostra com base na largura (w) e posição (θ) do pico referente ao conjunto de planos (111) e utilizando uma constante de forma, k, igual a 0,9 para partículas esféricas e o comprimento de onda dos raios X, λ , igual a $1,5418 \text{ \AA}$ (K_α). Os valores encontrados foram 41 e 44 nm para os nanocompósitos **rGONi-1** e **rGONi-2**, respectivamente.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta} \quad (22)$$

Os espectros Raman dessas amostras, comparados com o do GO de partida, estão na FIGURA 53B. Como relatado anteriormente, verifica-se a intensificação na banda D após a redução do GO, o que ocorreu para todas as amostras, não sendo observadas diferenças significativas entre elas.

Na FIGURA 54A estão apresentados os espectros de FT-IR dessas amostras.

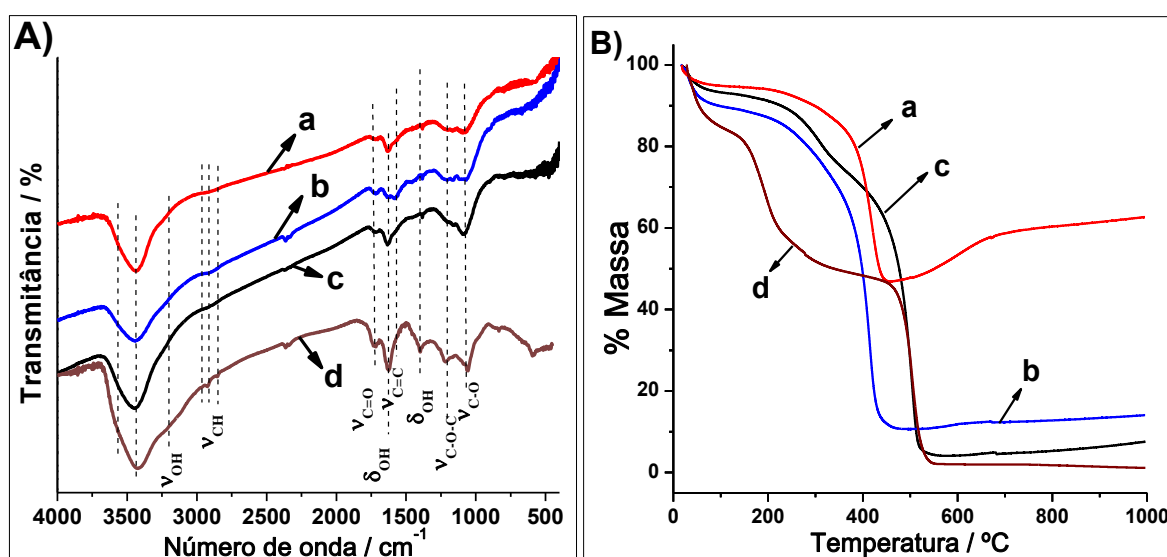


FIGURA 54. Espectros de FT-IR (A) e curvas de TG (B) do **rGONi-2** (a), **rGONi-1** (b), **rGO** (c) e **GO3** (d). As análises de TG foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Nota-se novamente que após a redução do GO ocorreu uma diminuição nas intensidades das bandas relacionadas aos grupamentos oxigenados, as quais ainda estão presentes em todos os materiais.

Como pode ser constatado nas curvas de TG (FIGURA 54B), DTG (FIGURA 55A) e DSC (FIGURA 55B), não foi possível quantificar a porcentagem de grupos oxigenados nos compósitos, uma vez que a presença do níquel catalisa a oxidação do carbono, fazendo com que os eventos atribuídos a eliminação desses grupos se sobreponha ao evento de oxidação da estrutura carbônica do rGO. Os valores encontrados de porcentagem de níquel metálico foram 46,9 e 10,5 % para o **rGONi-2** e **rGONi-1**, respectivamente, sendo que acima de 470 °C há uma ganho de massa devido à oxidação do níquel. Nota-se também uma diminuição da estabilidade térmica da estrutura carbônica com a presença do níquel nas amostras, como relatado anteriormente. Esse fenômeno está relacionado com uma catálise promovida pelas partículas metálicas.^[13, 153] Os picos intensos observados no gráfico de DSC (FIGURA 55B) são referentes ao processo exotérmico de oxidação do carbono. As porcentagens de eliminação de H₂O e grupos oxigenados da estrutura carbônica e de níquel e óxido de níquel, bem como as temperaturas de oxidação do carbono estão na TABELA 4.

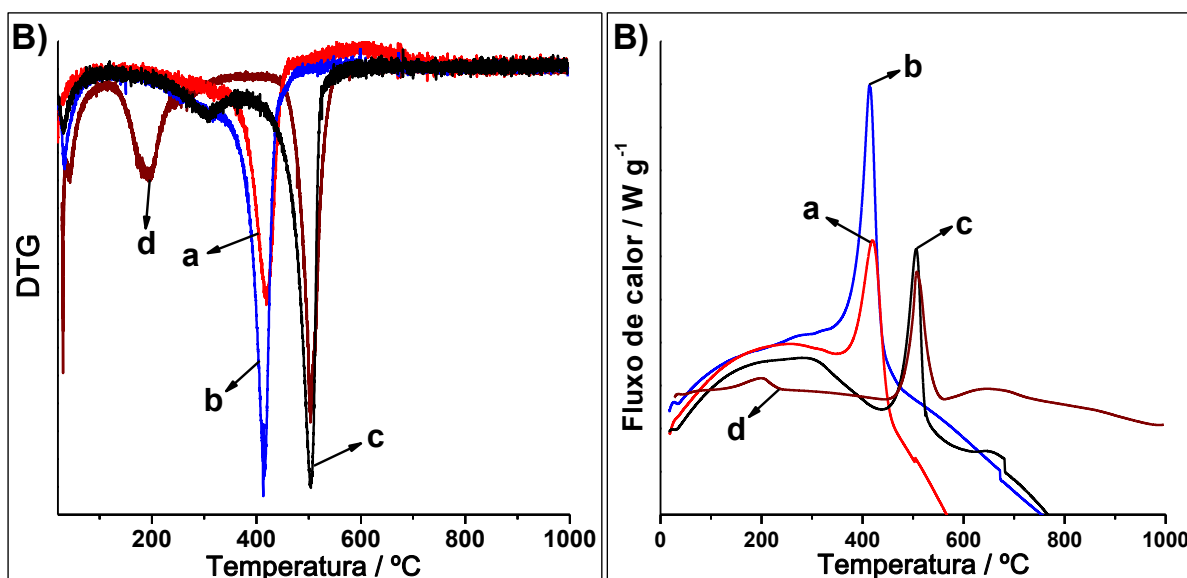


FIGURA 55. Curvas de DTG (A) e curvas de DSC (B) do **rGONi-2** (a), **rGONi-1** (b), **rGO** (c) e **GO3** (d). As medidas foram executadas em ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

TABELA 4. PERDA DE MASSA (TG), PORCENTAGENS DE NÍQUEL METÁLICO E NiO, E TEMPERATURA MÉDIA DE OXIDAÇÃO DO CARBONO (DTG E DSC) DAS AMOSTRAS DE **rGONi-2**, **rGONi-1**, **rGO** E **GO3**.

	20 a 120 °C / %	Grupos oxigenados / %	Grupos oxigenados e/ou carbono / %	Ni / %	NiO / %	T _c / °C	P _c / °C
rGONi-2	5,3	----	47,8	46,9	62,6	420	421
rGONi-1	10,3	----	79,2	10,5	14,3	414	414
rGO	7	19,5	68,6	----	----	504	506
GO	15,9	36,6	45,5	----	----	505	511

Visando a identificação da morfologia das partículas de níquel formadas em cada material, os nanocompósitos **rGONi-1** e **rGONi-2** foram avaliados por MEV (FIGURA 56 e 57, respectivamente).

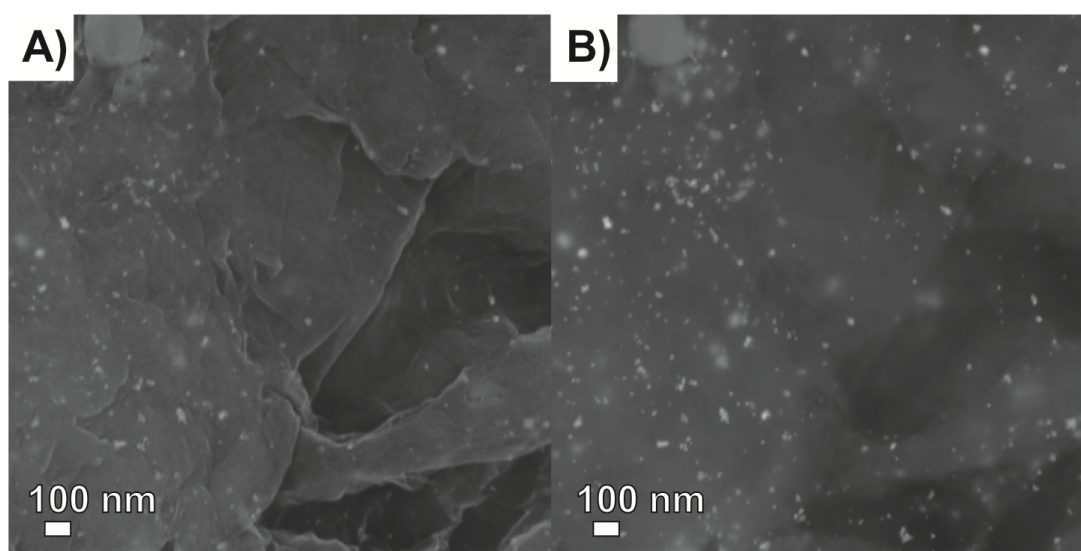


FIGURA 56. Imagens de MEV do **rGONi-1** utilizando detector de elétrons secundários (A) e detector de elétrons retroespalhados (B). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Nota-se no **rGONi-1** a presença de uma grande quantidade de partículas decorando as folhas de grafeno, onde essas partículas possuem tamanho na faixa de 10 a 40 nm. Essas nanopartículas são mais facilmente observadas na imagem obtida com o detector de elétrons retroespalhados (FIGURA 56B). O uso desse detector para a análise de nanocompósitos com nanopartículas metálicas é muito vantajoso, pois os elétrons retroespalhados pelo material, apesar de produzirem uma imagem com menor definição, dependem dos elementos químicos que o compõem, onde átomos com maior massa espalham melhor, resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Já a amostra **rGONi-2** é composta por partículas

micrométricas com tamanhos na faixa de 0,5 a 5 μm . Entretanto, analisando a superfície dessas partículas (FIGURA 57B e 57C), verifica-se a presença de uma superfície irregular contendo pequenos poros, o que sugere que elas podem ter sido formadas pelo coalescimento (crescimento secundário) e/ou agregação de partículas menores. A presença de partículas policristalinas nessa amostra justificaria o valor de 44 nm referente ao tamanho médio de cristalito encontrado pela lei de Scherrer para esse material.

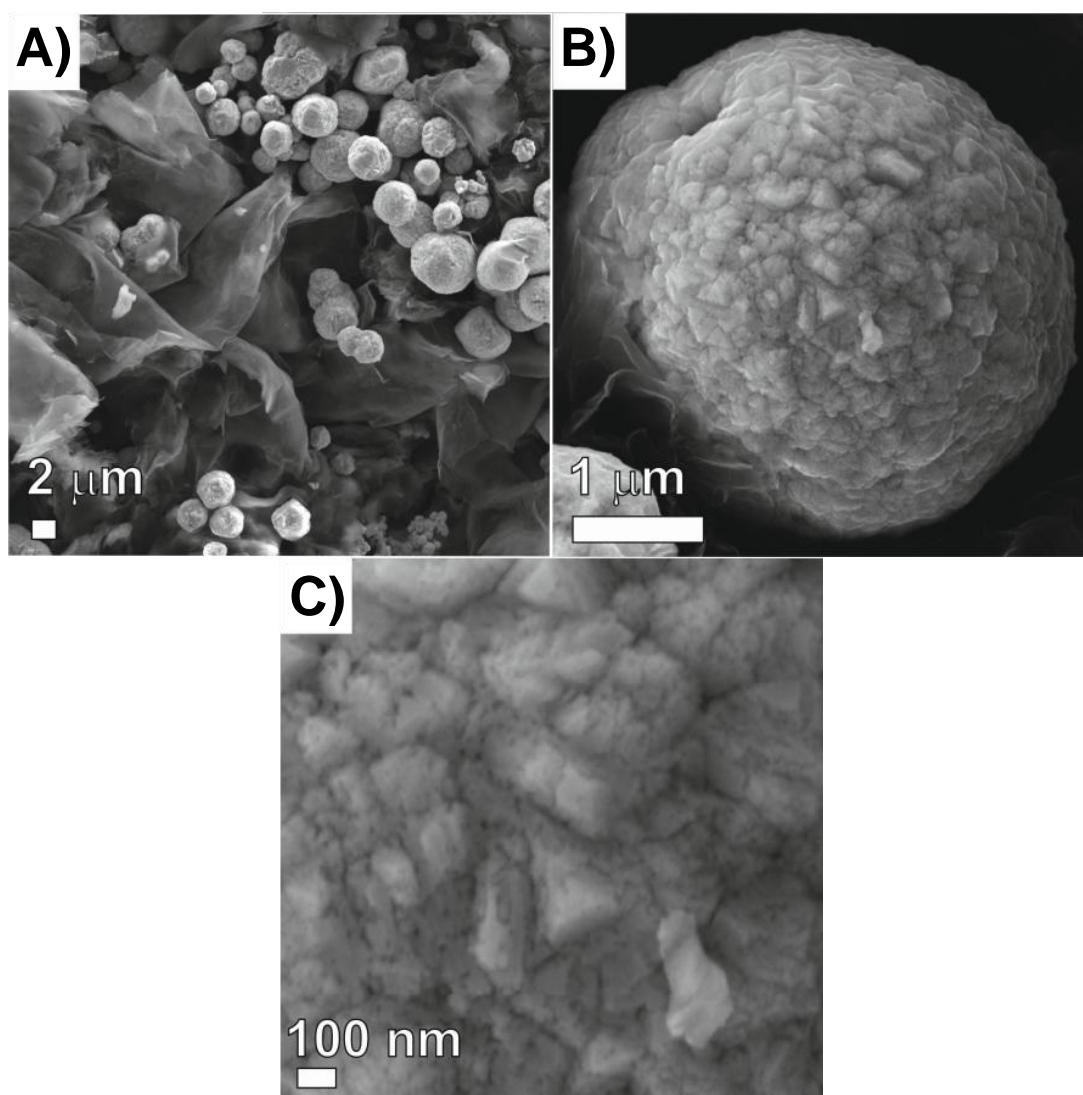


FIGURA 57. Imagens de MEV do **rGONi-2** utilizando detector de elétrons secundários. As imagens foram registradas utilizando voltagem de 10 kV.

Na FIGURA 58A estão os espectros de EDS dos nanocompósitos e do rGO. Observa-se a presença dos picos referentes ao C, O e Ni nos nanocompósitos, e apenas do C e O no rGO, onde o pico do O é devido aos grupamentos oxigenados

remanescentes. Também se constata uma maior quantidade de níquel no nanocompósito **rGONi-2**, como esperado. Foi calculada a razão das áreas dos picos referentes ao Ni e ao C para os nanocompósitos, onde os valores encontrados foram 0,25 e 0,02 para as amostras **rGONi-2** e **rGONi-1**, respectivamente.

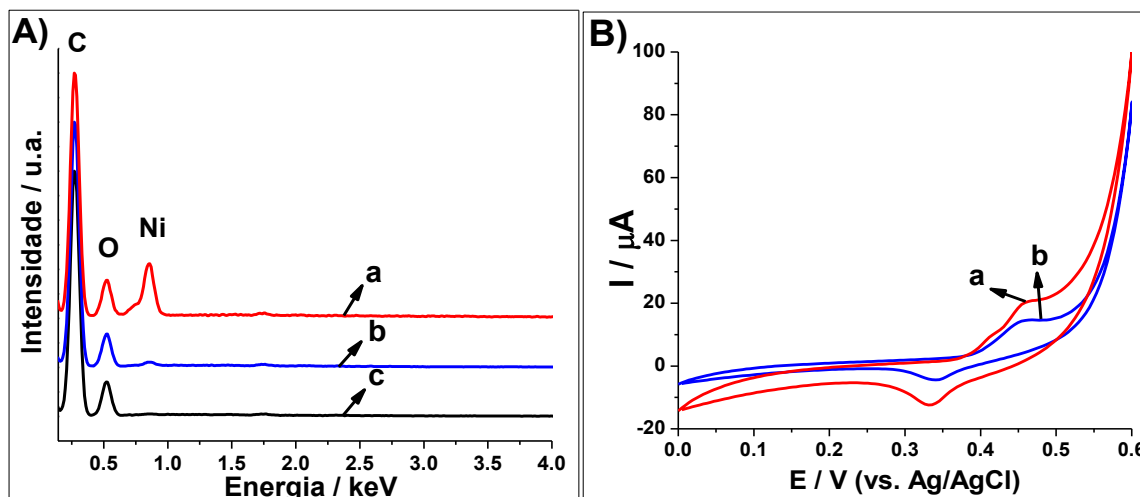


FIGURA 58. Espectros de EDS (A), normalizados pelo pico do C, do **rGONi-2** (a), **rGONi-1** (b) e **rGO** (c). 150^{os} voltamogramas cíclicos (B) dos filmes de **rGONi-2** (a) e **rGONi-1** (b) em NaOH 1 mol L⁻¹ utilizando velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Ambos os nanocompósitos foram processados na forma de filme e foram ciclados 150 vezes em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. Na FIGURA 58B encontram-se os 150^{os} voltamogramas cíclicos obtidos. Os dois nanocompósitos formaram Ni(OH)₂, onde nota-se a presença do par redox Ni(OH)₂/NiOOH para ambos os filmes. Apesar do **rGONi-2** ter apresentado as maiores intensidades de corrente, o que é consequência da maior quantidade de níquel nesse material, esses valores de corrente são muito baixos, indicando que apenas uma pequena quantidade de níquel é convertida a Ni(OH)₂.

Dessa forma, visando obter-se materiais com melhores respostas eletroquímicas, objetivou-se a síntese de nanocompósitos envolvendo diretamente o Ni(OH)₂.

4.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS rGO/Ni(OH)₂ PELO MÉTODO POLIOL

É conhecido da literatura que no processo polioliol, o uso de temperaturas de síntese próximas ou iguais à temperatura de ebulição do poliálcool favorece a formação de aldeídos, que vão atuar na redução do íon metálico,^[25] como observado no item anterior na formação dos nanocompósitos grafeno/Ni. Entretanto, menores temperaturas têm sido empregadas para a obtenção de hidróxidos metálicos.^[53] Segundo Larcher et al.,^[154] nesse caso o poliálcool atua na formação de alcóxidos metálicos, onde a produção dos alcóxidos ocorre através da reação do etileno glicol com os íons acetato, como descrito nas reações (23) e (24). Segundo os autores, os íons acetato também reagem com moléculas de água, provenientes do sal hidratado de níquel, gerando íons hidroxilas (25).



A partir dos íons OH⁻ haverá a formação do Ni(OH)₂, sendo que a concentração desses íons afeta diretamente a estrutura do Ni(OH)₂. Jiao et al.,^[53] sintetizaram α-Ni(OH)₂ através de modificações no método polioliol na presença de uréia. Nesse caso a uréia sofre uma hidrólise gerando lentamente OH⁻, o que foi útil no controle da reação entre os íons Ni²⁺ e OH⁻, produzindo o α-Ni(OH)₂ com forma de partícula controlada. Entretanto, quando a concentração dos íons OH⁻ é elevada, por exemplo quando utilizado hidróxido de sódio ou de amônio, o β-Ni(OH)₂ é o material formado.^[53] Com relação à formação dos alcóxidos metálicos, Prevot et al.,^[155] reportaram que essas espécies podem apresentar um importante papel na estabilidade e mobilidade dos íons Ni²⁺, afetando a obtenção do Ni(OH)₂. Yang et al.^[156] prepararam diferentes amostras de Ni(OH)₂ através do uso de autoclave a 200 °C partindo de Ni(OAc)₂ em meio de etileno glicol ou de misturas de etileno glicol e água. Segundo os autores, a formação do Ni(OH)₂ depende da hidrólise dos íons acetato (equação 25). Quando apenas o etileno glicol é usado como solvente há a produção de α-Ni(OH)₂. Entretanto, na presença de água a hidrólise dos íons acetato é favorecida, gerando uma maior quantidade de OH⁻ e levando a formação de β-Ni(OH)₂ em maiores tempos de reação. Quando a quantidade de água no meio é

superior a de etileno glicol, a fase β -Ni(OH)₂ é formada em pequenos tempos de reação.

Dessa forma, os nanocompósitos de rGO com Ni(OH)₂ foram preparados utilizando uma temperatura de 190 °C. Foram preparados quatro nanocompósitos com as proporções mássicas GO/Ni²⁺ iguais a 1/0,1 (**rGONi(OH)₂-1**), 1/0,25 (**rGONi(OH)₂-2**), 1/0,5 (**rGONi(OH)₂-3**) e 1/1 (**rGONi(OH)₂-4**). Também foram feitas duas amostras-controle contendo apenas o GO e o precursor metálico. Nas FIGURAS 59A e 59B estão apresentados os DRX obtidos para todas as amostras. Verifica-se que, mesmo utilizando uma temperatura menor de síntese, houve a redução do GO a rGO, levando ao deslocamento do pico em 10,1° para 23,2° (002) e ao aparecimento do pico em 43,1° (100), ambos característicos do rGO. Isso ocorre porque, apesar da formação de aldeídos a partir do poliálcool não ser favorecida pela temperatura utilizada, alguns trabalhos da literatura tem realizado a redução de GO em vários solventes como água, etanol, butanol e etileno glicol utilizando temperaturas acima de 120 °C em autoclave, denominando essa rota de solvotermal.^[66] De acordo com a FIGURA 59A, houve a formação de α -Ni(OH)₂, o que é evidenciado pelos picos em 7,7° (001), 10° (001), 14,6° (002), 34,3° (100) e 61,1° (110).^[4, 157] Entretanto, o padrão de difração dos nanocompósitos **rGONi(OH)₂-2**, **rGONi(OH)₂-3** e **rGONi(OH)₂-4** e do **Ni(OH)₂** controle não é o mesmo na região entre 3° e 20° (FIGURA 59B). Isso pode ser devido à obtenção de diferentes estruturas de α -Ni(OH)₂, onde o **rGONi(OH)₂-2** e o **rGONi(OH)₂-3** possuem um maior espaçamento entre as lamelas (11,5 Å) do que o material obtido na ausência de rGO (8,9 Å). Já para o **rGONi(OH)₂-4** observa-se a presença de dois picos atribuídos ao conjunto de planos (001), indicando uma mistura entre os materiais obtidos no **rGONi(OH)₂-3** e no **Ni(OH)₂**. Foram calculados os tamanhos de cristalito utilizando a lei de Scherrer para todas as amostras que apresentaram o pico relativo aos planos (001), onde os valores obtidos foram 9,5, 9,7, 14,1 e 8,0 nm para o **rGONi(OH)₂-2**, **rGONi(OH)₂-3**, **rGONi(OH)₂-4** e **Ni(OH)₂**, respectivamente. Com exceção do **rGONi(OH)₂-4**, todas as amostras apresentaram um tamanho de cristalito semelhante.

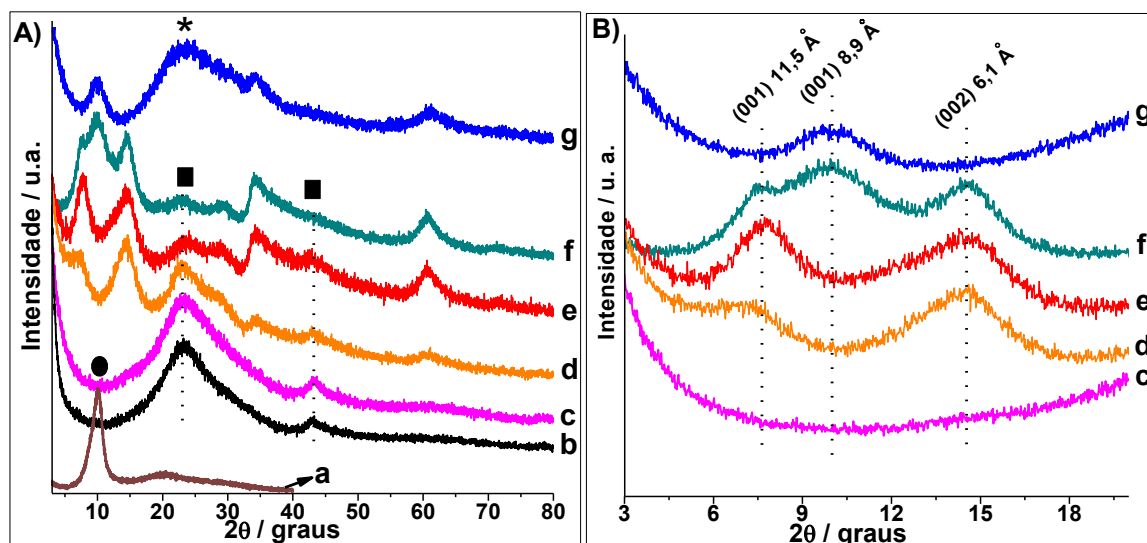


FIGURA 59. DRX do **GO3** (a), **rGO** (b), **rGONi(OH)₂-1** (c), **rGONi(OH)₂-2** (d), **rGONi(OH)₂-3** (e), **rGONi(OH)₂-4** (f) e do **Ni(OH)₂** (g). Os símbolos ●, ■ e * indicam picos atribuídos ao GO, rGO e ao halo amorfo do vidro, respectivamente.

As amostras obtidas também foram estudadas por espectroscopia Raman (FIGURA 60A).

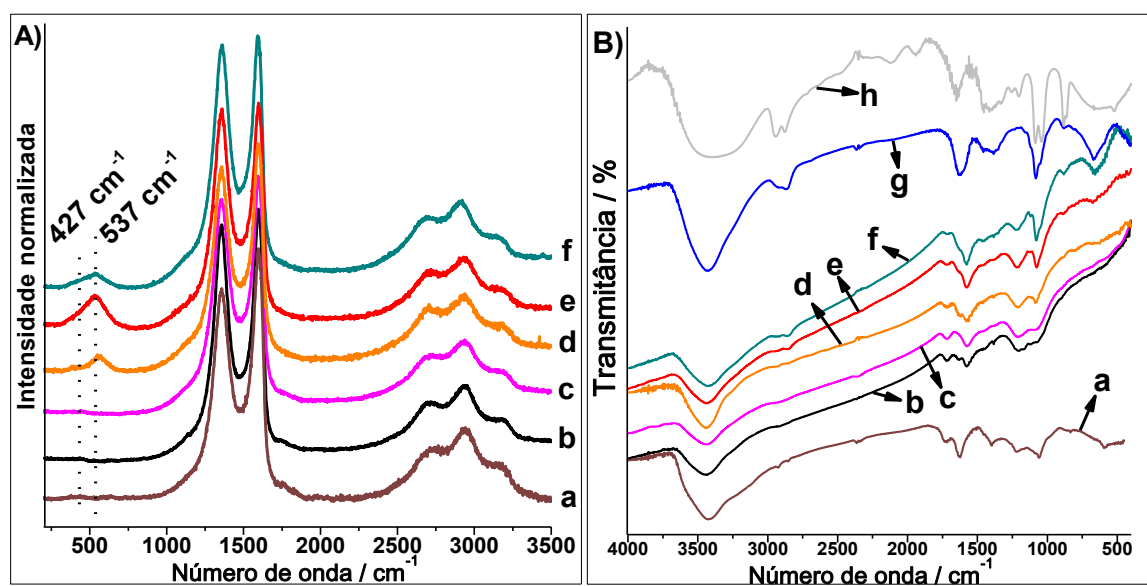


FIGURA 60. Espectros Raman (A) e espectros de FT-IR (B) do **GO3** (a), **rGO** (b), **rGONi(OH)₂-1** (c), **rGONi(OH)₂-2** (d), **rGONi(OH)₂-3** (e), **rGONi(OH)₂-4** (f), **Ni(OH)₂** (g) e do etileno glicol (h). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser de $\lambda = 514,5$ nm.

Como verificado para as amostras preparadas a 198 °C, novamente houve uma intensificação da banda D após a redução do GO. Nota-se também nos espectros dos nanocompósitos **rGONi(OH)₂-2**, **rGONi(OH)₂-3** e **rGONi(OH)₂-4** a presença de bandas em 427 e 537 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos Ni-OH e Ni-O⁻,

respectivamente,^[47] sendo essa última relacionada a defeitos estruturais como vacâncias de próton e defeitos no empilhamento das camadas, sendo comumente encontrada na fase α -Ni(OH)₂.^[158-159]

Os espectros de FT-IR encontram-se na FIGURA 60B. Assim como para as amostras obtidas a 198 °C, apesar de haver uma diminuição na intensidade das bandas referentes aos grupamentos oxigenados, observa-se a remanescência dessas após a redução do GO. A ausência de uma banda estreita em 3600 cm⁻¹, característica da estrutura β ,^[4] atribuída ao estiramento da hidroxila no retículo do Ni(OH)₂, indica a presença da fase α -Ni(OH)₂. Os nanocompósitos com maiores proporções de níquel e o controle de **Ni(OH)₂** também apresentaram bandas em 665 e 586 cm⁻¹, atribuídas à deformação angular Ni-OH e ao estiramento Ni-OH, respectivamente.^[159-160] Outra informação retirada dos espectros dos nanocompósitos e do **Ni(OH)₂** é a presença de bandas relacionadas ao etileno glicol: 2939 (ν_{C-H} antissimétrico), 2878 (ν_{C-H} simétrico), 1458 (δ_{C-H} simétrico no plano), 1408 (δ_{C-O-H}), 1323 (γ_{C-H_2}), 1086 (ν_{C-O} simétrico), 1039 (ν_{C-O} antissimétrico) e 865 cm⁻¹ (ν_{C-C}).^[161] A ausência dessas bandas no rGO e no compósito com menor proporção de Ni(OH)₂ indicam que o poliálcool está atuando na estabilização das partículas de Ni(OH)₂, onde quanto maior a quantidade de Ni(OH)₂ na amostra, maior a quantidade de estabilizante e, conseqüentemente, mais evidente são as bandas atribuídas ao etileno glicol. A estabilização ocorre através da interação do átomo de oxigênio do poliálcool com a superfície das nanopartículas, levando ao efeito estéreo, onde a repulsão entre as moléculas de etileno glicol na superfície das nanopartículas evita o coalescimento das mesmas.^[27] Entretanto, o GO também pode ser considerado um estabilizante, atuando pelo efeito estéreo e também pela repulsão de cargas (efeito eletroestéreo), onde os grupos oxigenados presentes nas folhas de GO ocasionariam a repulsão entre elas, evitando o coalescimento e crescimento das nanopartículas de Ni(OH)₂. No caso dos compósitos com níquel metálico, o etileno glicol e o GO não apresentaram uma interação forte o suficiente com as nanopartículas de níquel para evitar o coalescimento das mesmas. Chinnasamy et al.^[162] utilizaram o método poliol para a síntese de nanopartículas de níquel metálico e demonstraram que o aumento da concentração de precursor metálico leva a um coalescimento das partículas, o que é consequência da maior probabilidade de colisão entre elas.

Na FIGURA 61A estão presentes as curvas de TG, coletadas em ar sintético, dos materiais obtidos. Comparando-se as curvas de perda de massa do GO e do rGO, nota-se que apesar da remanescência de grupamentos funcionais (200 a 400 °C) houve uma diminuição significativa na porcentagem destes grupamentos após a redução, de 36,6 % para 20,9 %, sendo que a razão entre as porcentagens C/O passou de 1,3 para 3,1. Também se verificou um aumento de 27 °C na estabilidade térmica do esqueleto carbônico após a redução, o que está relacionado com a reestruturação das ligações sp^2 no rGO, como observado nos gráficos de DTG presentes na FIGURA 61B. Com relação aos nanocompósitos, observa-se um aumento na porcentagem de resíduo com o aumento da quantidade de precursor de níquel utilizada, como pode ser verificado na TABELA 5. As porcentagens de $Ni(OH)_2$ foram estimadas com base na porcentagem de NiO a 1000 °C. Assim como verificado para os nanocompósitos rGONi, nota-se também uma diminuição da estabilidade térmica da estrutura carbônica na presença do $Ni(OH)_2$, onde a temperatura de oxidação do carbono passou de 532 para 309 °C do **rGO** para o nanocompósito **rGONi(OH)₂-4**, respectivamente. Esse evento de perda de massa (130 a 480 °C), entretanto, não se refere apenas à oxidação do carbono, mas também à eliminação do etileno glicol que está atuando como passivante das nanopartículas, e à decomposição das hidroxilas do $Ni(OH)_2$ nos nanocompósitos, levando a NiO,^[163] evento esse que ocorre na temperatura de 266 °C para o **Ni(OH)₂** obtido na ausência do rGO. Outra informação relevante é a diferença na porcentagem de perda de H₂O (T_{amb} -190 °C), a qual foi maior para os nanocompósitos do que para o **Ni(OH)₂**. Essa maior quantidade de H₂O presente nos nanocompósitos corrobora os dados de DRX relacionados ao maior espaçamento entre as lamelas do $Ni(OH)_2$ obtido nesses materiais, o qual leva a uma maior intercalação de H₂O. O baixo valor encontrado para o nanocompósito **rGONi(OH)₂-1** (8 %) pode estar relacionado com a baixa quantidade de $Ni(OH)_2$ presente nesse material. As temperaturas de oxidação obtidas pelos gráficos de DTG apresentaram-se muito próximas dos picos de oxidação observados nas curvas de DSC (FIGURA 61C).

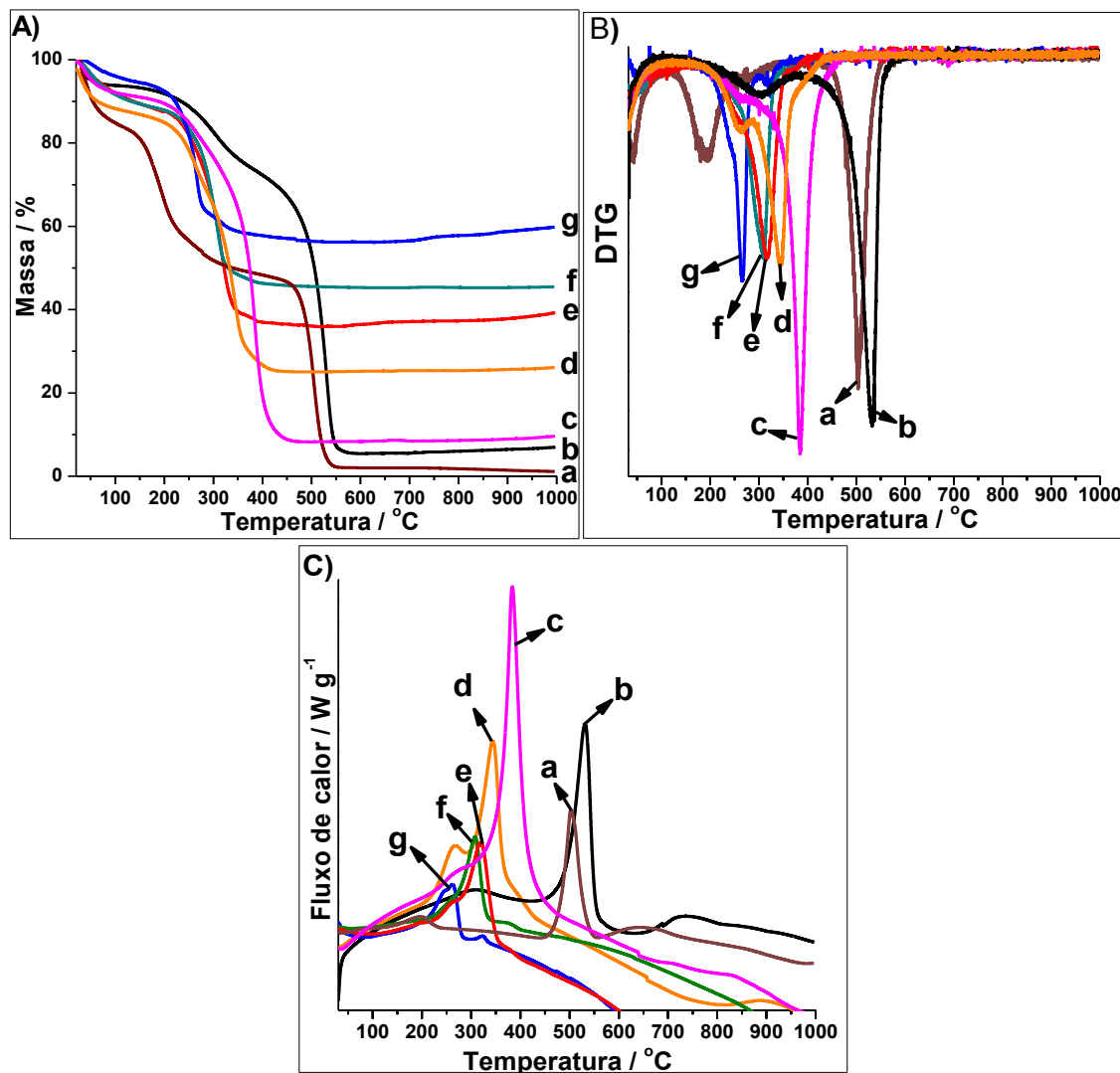


FIGURA 61. Curvas de TG (A), DTG (B) e DSC (C) do **GO3** (a), **rGO** (b), **rGONi(OH)₂-1** (c), **rGONi(OH)₂-2** (d), **rGONi(OH)₂-3** (e), **rGONi(OH)₂-4** (f) e do **Ni(OH)₂** (g). Essas análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

TABELA 5. DADOS OBTIDOS POR TG, DTG e DSC (FIGURA 61) DAS AMOSTRAS DE **rGONi(OH)₂**.

	20 a 120 °C / %	130 a 580 °C / %	NiO / %	Ni(OH) ₂ / %	T _{Ni(OH)₂} / °C	T _C / °C	P _{Ni(OH)₂} / °C	P _C / °C
Ni(OH)₂	5,4	38,4	59,8	74,2	266	---	261	---
rGONi(OH)₂-4	11,5	43,2	45,5	56,4	---	309	---	308
rGONi(OH)₂-3	11,5	52,5	39,2	48,7	260	317	266	320
rGONi(OH)₂-2	12,9	62	26,2	32,5	263	344	268	344
rGONi(OH)₂-1	8,8	83	9,6	11,9	268	385	281	384
rGO	6,7	20,9 (O) 67,5 (C)	---	---	---	532	---	531
GO	15,9	36,6 (O) 45,5 (C)	---	---	---	505	---	503

Como a síntese dos nanocompósitos rGONi e rGONi(OH)₂ foi realizada em temperaturas diferentes (198 e 190 °C, respectivamente), os brancos de rGO podem ter apresentado características diferentes. Dessa forma, nas FIGURAS 62A, 62B e 62C estão as curvas de TG, DTG e DSC, respectivamente, do GO de partida e dos rGOs obtidos nessas duas temperaturas.

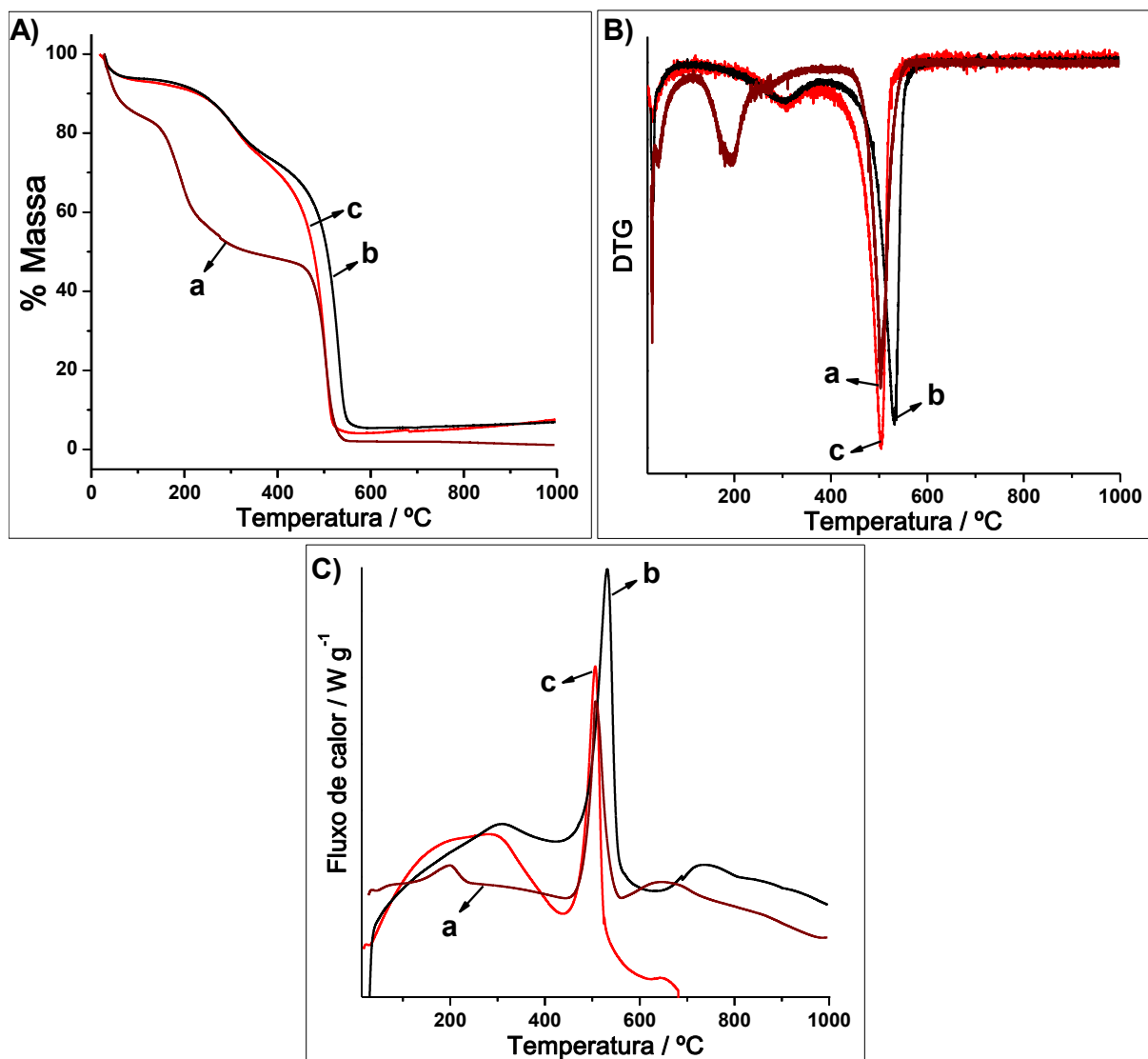


FIGURA 62. Curvas de TG (A), DTG (B) e DSC (C) do GO (a) e dos rGOs obtidos a 190 (b) e 198 °C (c). As análises foram executadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Os perfis de todas as curvas para ambas as amostras de rGO são semelhantes, porém a temperatura de oxidação do esqueleto de carbono para o rGO sintetizado a 190 °C é maior (532 °C) que a do rGO obtido a 198 °C (504 °C). Isso provavelmente é decorrente da maior redução do GO a 198 °C, onde a

formação de aldeídos a partir do etileno glicol é favorecida, ocasionando uma maior quantidade de defeitos nesse rGO do que no sintetizado a 190 °C, onde a redução é mais branda. No GQM-UFPR foi realizada a redução de GO em água com NaBH_4 sob refluxo.^[164] O rGO obtido nessa rota apresentou uma temperatura de oxidação do carbono muito menor (485 °C) que o GO de partida (549 °C), onde o motivo para essa baixa estabilidade térmica foram os defeitos estruturais gerados no material devido à drástica redução com NaBH_4 .

Os espectros de EDS dos nanocompósitos rGONi(OH)_2 , bem como do **rGO** e do **Ni(OH)_2** , encontram-se na FIGURA 63A.

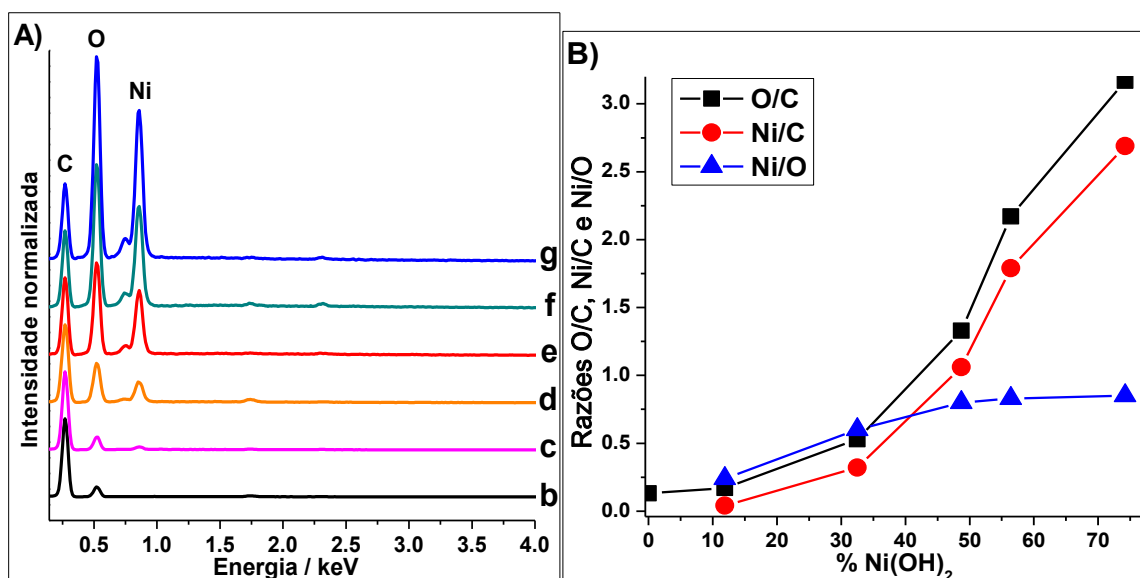


FIGURA 63. Espectros de EDS (A) do **GO3** (a), **rGO** (b), **rGONi(OH)_2 -1** (c), **rGONi(OH)_2 -2** (d), **rGONi(OH)_2 -3** (e), **rGONi(OH)_2 -4** (f) e **Ni(OH)_2** (g). Razões das áreas dos picos (B) atribuídos ao Ni, C e O em função da porcentagem de Ni(OH)_2 obtida pelo TG. Os espectros em (A) foram normalizados pelo pico do C. Para a aquisição desses espectros foi utilizada uma voltagem de 10 kV e uma magnificação de 10 mil vezes.

Esses espectros corroboram os dados de TG, onde quanto maior a proporção de níquel utilizada, maior a intensidade do pico atribuído ao mesmo. Nota-se também a presença do pico referente ao C na amostra de Ni(OH)_2 , confirmando a presença do etileno glicol nas amostras. Foi calculada a razão das áreas dos picos referentes ao Ni, C e O, onde os valores encontram-se expressos na FIGURA 63B. Nota-se que a curva referente à razão Ni/O torna-se estável para as amostras com maior proporção de Ni(OH)_2 , pois é o próprio Ni(OH)_2 o material que mais contribui para o pico desses elementos nesses materiais. Já para as razões O/C e Ni/C

verifica-se uma intensificação com o aumento da proporção de Ni(OH)_2 , como esperado.

As imagens de MEV do $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ e do Ni(OH)_2 de referência estão na FIGURA 64.

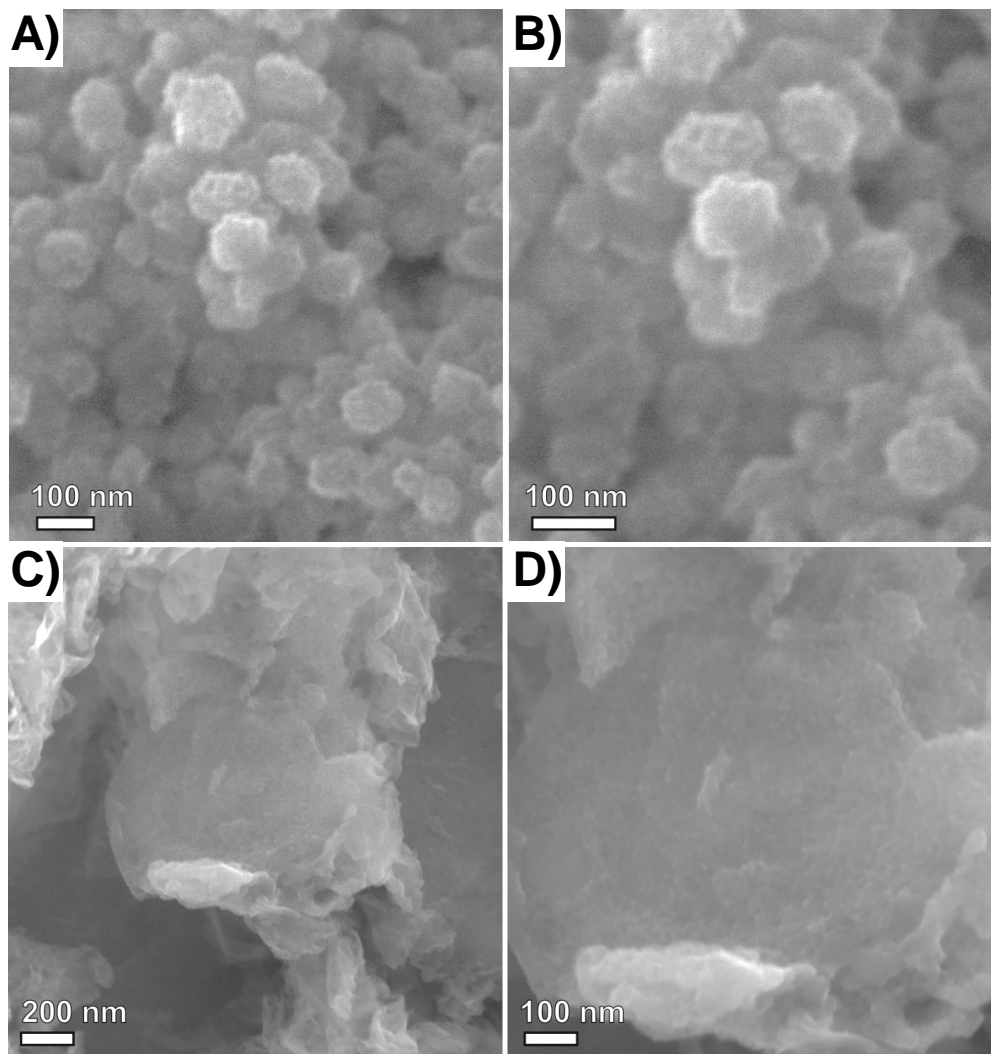


FIGURA 64. Imagens de MEV do Ni(OH)_2 (A e B) e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (C e D). Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Nota-se que o Ni(OH)_2 obtido na ausência do GO é constituído por partículas com tamanho na faixa de 30 a 80 nm e aparentemente porosas (FIGURA 64A e 64B). Já no nanocompósito $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$, verifica-se a presença das folhas de rGO recobertas com muitas partículas, como pode ser observado na imagem de maior magnificação (FIGURA 64D), dando a aparência de uma folha com uma alta rugosidade. O maior tamanho de partícula encontrado pelo MEV para o branco de

Ni(OH)₂ indica que essas partículas são policristalinas, uma vez que o tamanho de cristalito calculado com base nos DRX levou a um tamanho médio de 8,0 nm.

Na FIGURA 65 estão as imagens de MEV dos nanocompósitos com menor proporção de Ni(OH)₂ e do **rGO**. Em todas as imagens observa-se apenas as folhas de rGO e a ausência aparente das nanopartículas de Ni(OH)₂. Isso provavelmente é devido a menor porcentagem de Ni(OH)₂ nesses materiais, aliado ao pequeno tamanho de partícula.

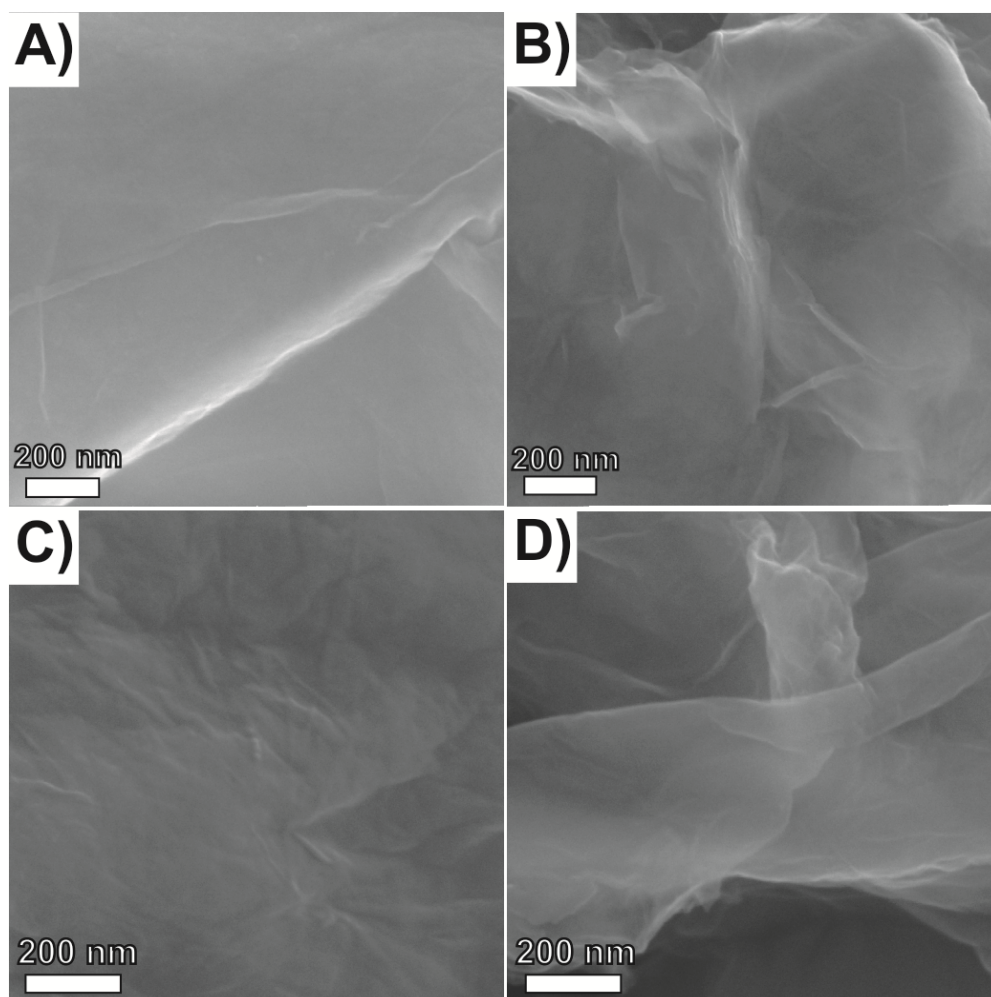


FIGURA 65. Imagens de MEV do **rGONi(OH)₂-3** (A), **rGONi(OH)₂-2** (B), **rGONi(OH)₂-1** (C) e **rGO** (D). A voltagem de 10 kV foi empregada para a obtenção das imagens.

Na FIGURA 66 estão imagens de MET do branco de **Ni(OH)₂**. Assim como verificado nas imagens de MEV, nota-se a presença de partículas esféricas com tamanho na ordem de dezenas de nanômetros. Novamente se observa que essas partículas são aparentemente porosas, onde todo o material exibe uma morfologia do tipo espuma. Essa mesma morfologia já não se repete para os nanocompósitos.

Na FIGURA 67A está apresentada uma imagem de MET do nanocompósito **rGONi(OH)₂-4**. Nota-se que as folhas de rGO estão suportando uma grande quantidade de nanopartículas de Ni(OH)₂, corroborando as imagens de MEV. Com base nas imagens de MET foi construído um histograma de distribuição de tamanho utilizando 300 nanopartículas de Ni(OH)₂ (FIGURA 67B). Foi encontrado um tamanho médio de partícula de $4,9 \pm 1,8$ nm para o **rGONi(OH)₂-4**.

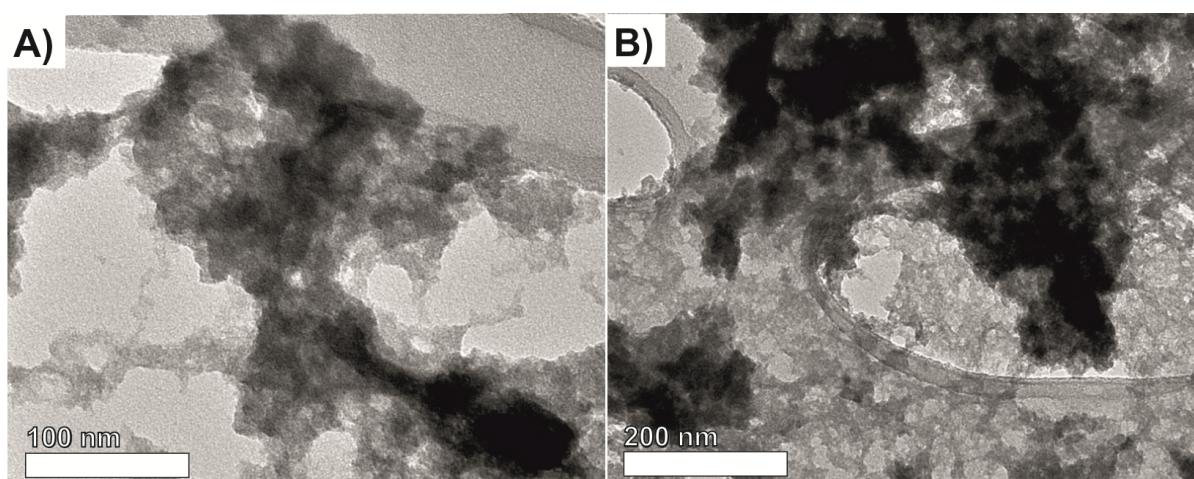


FIGURA 66. Imagens de MET do branco de **Ni(OH)₂**. Foi utilizada uma voltagem de 120 kV.

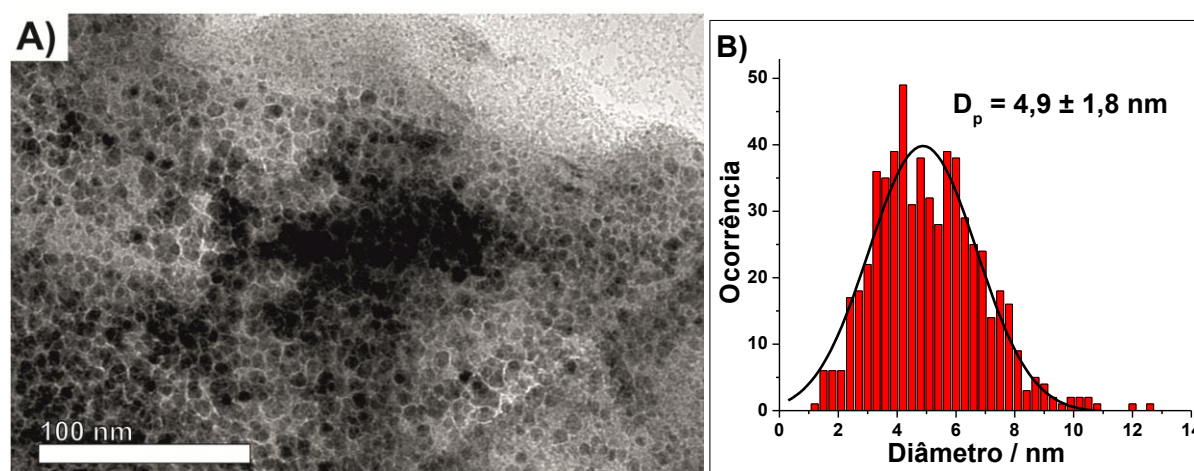


FIGURA 67. Imagem de MET do **rGONi(OH)₂-4** (A) e histograma de distribuição de tamanho (B) das nanopartículas de Ni(OH)₂. Essa imagem foi obtida com voltagem de 120 kV.

O nanocompósito **rGONi(OH)₂-3** mostrou uma morfologia semelhante ao compósito **rGONi(OH)₂-4**, porém com uma menor quantidade de partículas de Ni(OH)₂ sobre as folhas de rGO (FIGURA 68).

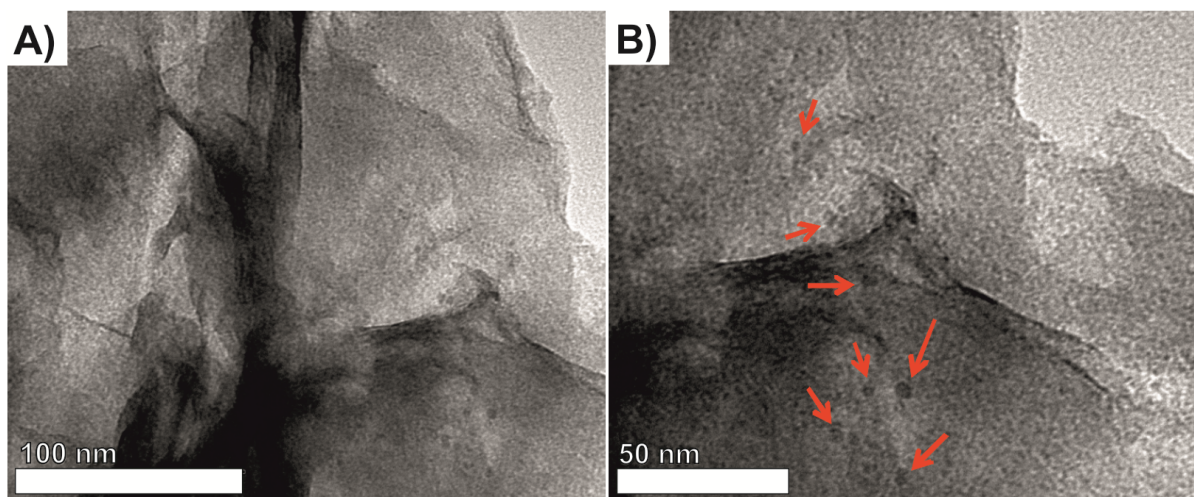


FIGURA 68. Imagens de MET do **rGONi(OH)₂-3**. As flechas em (B) indicam as nanopartículas de **Ni(OH)₂**. Foi utilizada uma voltagem de 120 kV.

Os resultados apresentados até o momento a respeito da síntese e caracterização dos nanocompósitos **rGONi(OH)₂** demonstram que o GO tem um papel fundamental na síntese dos nanocompósitos, onde a sua presença influenciou tanto na morfologia, como nas características estruturais das nanopartículas de **Ni(OH)₂**, gerando menores tamanhos de partícula e maiores distâncias interlamelares quando comparadas com a amostra controle de **Ni(OH)₂**. Menores proporções de **Ni(OH)₂** nos nanocompósitos geraram uma melhor distribuição das nanopartículas sobre as folhas de rGO.

O uso do sistema interfacial para o processamento dos materiais produziu filmes homogêneos com diferentes espessuras. A FIGURA 69A-F mostra as imagens fotográficas dos filmes dos nanocompósitos depositados sobre substratos de vidro. Observa-se que os filmes dos nanocompósitos e do **rGO** são pretos, onde quanto maior a proporção de rGO no mesmo, menor a porcentagem de transmitância do filme. Os valores de porcentagem de transmitância em 550 nm obtidos a partir dos espectros de UV-Vis desses filmes, bem como os valores de espessura encontrados pelas medidas de perfilometria, estão graficados na FIGURA 69G. Esses resultados confirmam que quanto maior a proporção de rGO, menor a transmitância do filme. Isso é consequência do aumento de espessura do filme, uma vez que foram utilizadas as mesmas massas de material (1 mg) para a preparação dos mesmos e como uma determinada massa de carbono ocupa um volume muito maior que a mesma massa de níquel, o filme com maior proporção de rGO é o mais espesso.

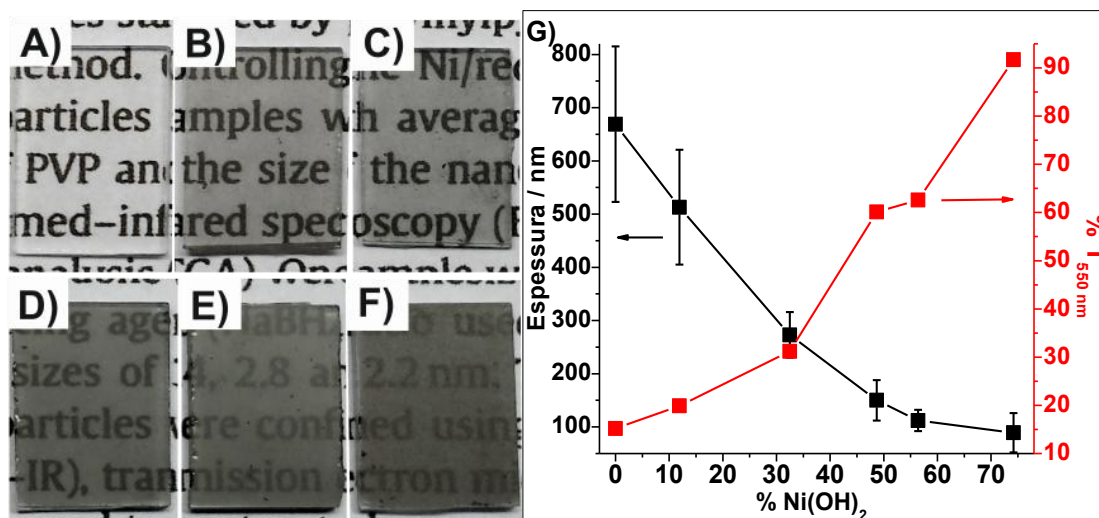


FIGURA 69. Imagens fotográficas dos filmes finos de Ni(OH)_2 (A), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (B), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (C), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ (D), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ (E) e rGO (F) depositados sobre substratos de vidro. Espessura e porcentagem de transmitância em 550 nm (G) dos filmes finos em função da porcentagem de Ni(OH)_2 obtida pelas medidas de TG.

Os espectros de UV-Vis dos filmes sobre substratos de quartzo estão apresentados na FIGURA 70. Com exceção do filme de Ni(OH)_2 , nota-se uma banda em 270 nm típica do rGO , a qual é atribuída à transição $\pi\text{-}\pi^*$ das ligações C-C. Observa-se também uma maior absorbância dos espectros com o aumento da proporção de rGO nos nanocompósitos, o que é consequência do aumento de espessura dos filmes.

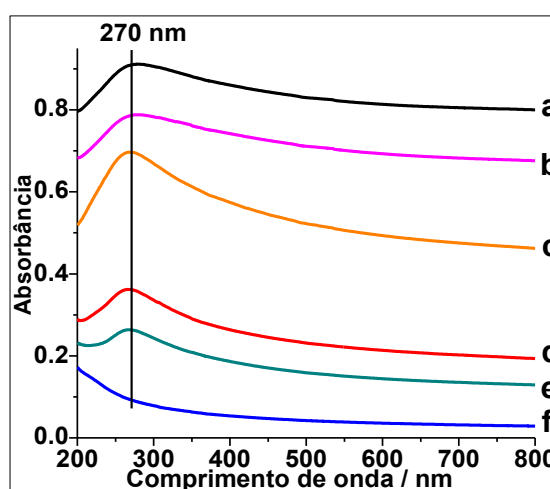


FIGURA 70. Espectros de UV-Vis do rGO (a), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ (b), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ (c), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (d), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (e) e Ni(OH)_2 (f).

Uma forma usual de avaliar a condutividade de filmes é através da medida de resistência de folha, onde quanto menor esse valor, mais condutor é o filme. Os valores de resistência de folha medidos para os filmes de **rGO**, **rGONi(OH)₂-1**, **rGONi(OH)₂-2** e **rGONi(OH)₂-3** foram 754 ± 33 , 504 ± 50 , 2800 ± 450 e $53000 \pm 9500 \text{ k}\Omega \square^{-1}$, respectivamente. Nota-se que há um aumento da resistência de folha com a diminuição da proporção de rGO nos filmes, o que é esperado, uma vez que o **Ni(OH)₂** é um material com baixa condutividade. Entretanto, mesmo para o filme que contém apenas rGO, a resistência de folha mostrou-se alta quando comparada com outros filmes de rGO obtidos por outras rotas, como por exemplo redução com NaBH_4 seguido de tratamento térmico a 200°C por 3 horas ($49 \text{ k}\Omega \square^{-1}$).^[165] Essa alta resistência de folha é devido à presença dos grupamentos oxigenados remanescentes no material, à presença de defeitos, e à alta resistência de contato entre folhas de rGO. Devido a faixa de resistência de trabalho do equipamento, não foi possível avaliar os filmes do nanocompósito **rGONi(OH)₂-4** e do branco de **Ni(OH)₂**, os quais apresentaram valores muito altos.

Os filmes desses materiais depositados sobre ITO foram analisados por MEV. Nota-se que o filme do branco de **Ni(OH)₂** é heterogêneo e descontínuo, constituído por nanopartículas com tamanho em torno de 40 nm, as quais estão distribuídas tanto isoladamente como na forma de grandes aglomerados com tamanhos em torno de 1 μm (FIGURA 71).

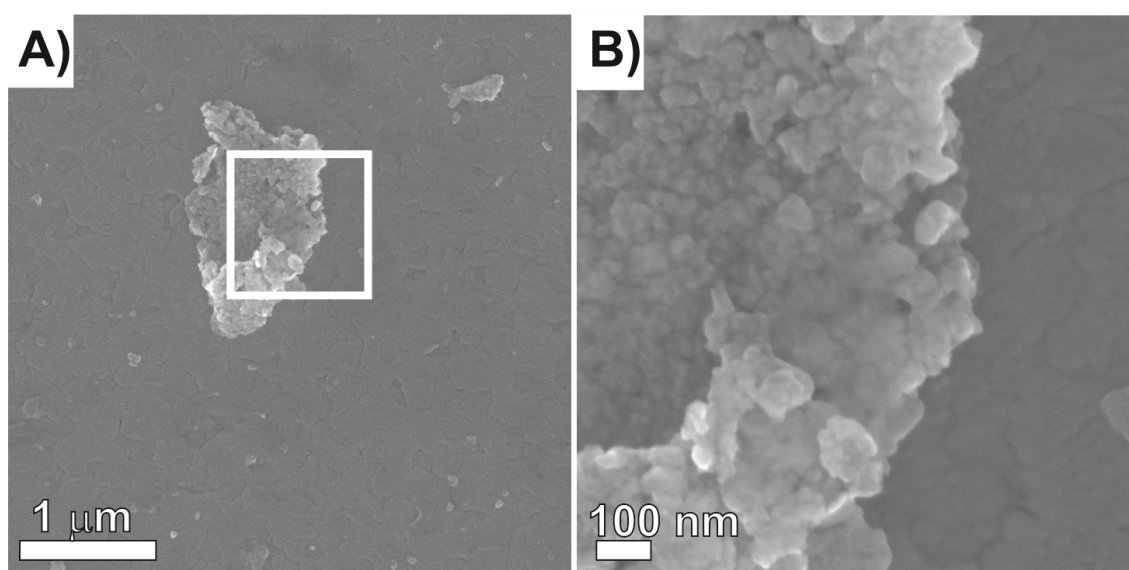


FIGURA 71. Imagens de MEV do filme de **Ni(OH)₂** sobre ITO. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Os filmes dos nanocompósitos são homogêneos e contínuos, recobrindo todo o substrato. Na FIGURA 72 estão as imagens do nanocompósito **rGONi(OH)₂-4**. Verifica-se a presença das folhas de rGO recobrindo o substrato e alguns pequenos aglomerados de nanopartículas de Ni(OH)₂ com tamanhos de aproximadamente 100 nm. Esses aglomerados podem ter surgido devido a ação do ultrassom utilizado para a preparação dos filmes interfaciais, ocasionando a expulsão de partículas que estavam recobrindo as folhas de rGO.

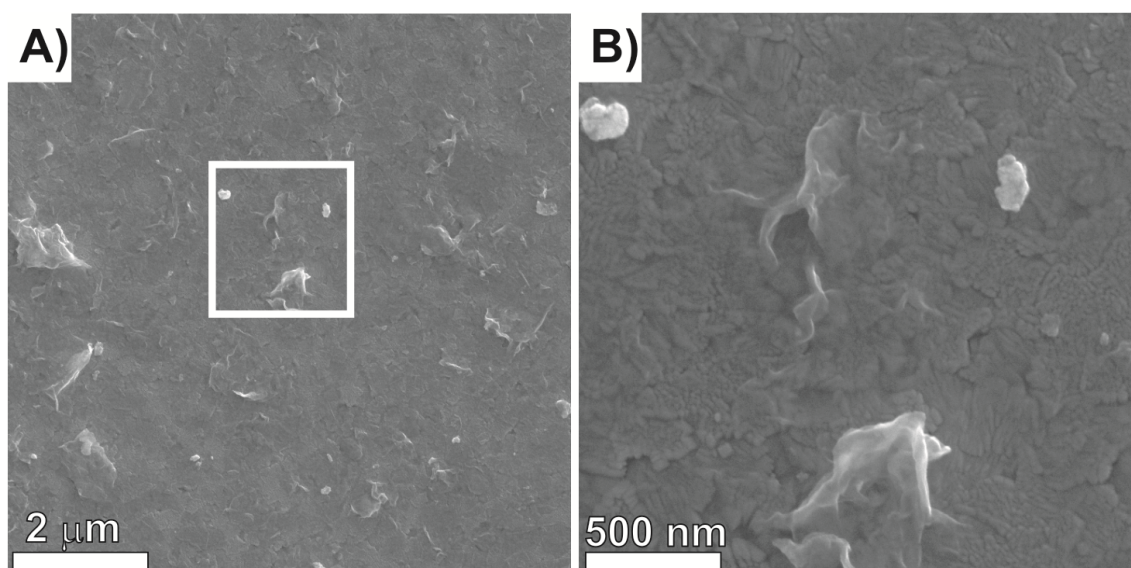


FIGURA 72. Imagens de MEV do filme de **rGONi(OH)₂-4** sobre ITO. A voltagem empregada foi de 10 kV.

Já nas imagens dos nanocompósitos **rGONi(OH)₂-3** (FIGURAS 73A E 73B), **rGONi(OH)₂-2** (FIGURAS 73C e 73D) e **rGONi(OH)₂-1** (FIGURAS 73E e 73F), observa-se as folhas de rGO recobrindo os substratos de ITO e aglomerados dessas folhas de maneira análoga ao filme de **rGO** (FIGURAS 74A e 74B). Quanto maior a proporção de rGO nos materiais, maior a quantidade desses aglomerados, confirmando, dessa forma, o aumento de espessura dos filmes com o aumento da proporção de rGO no material. Também se verifica a presença de pequenos aglomerados de nanopartículas de Ni(OH)₂, porém, em menor quantidade, sendo que quanto menor a proporção de Ni(OH)₂ menor a quantidade desses aglomerados.

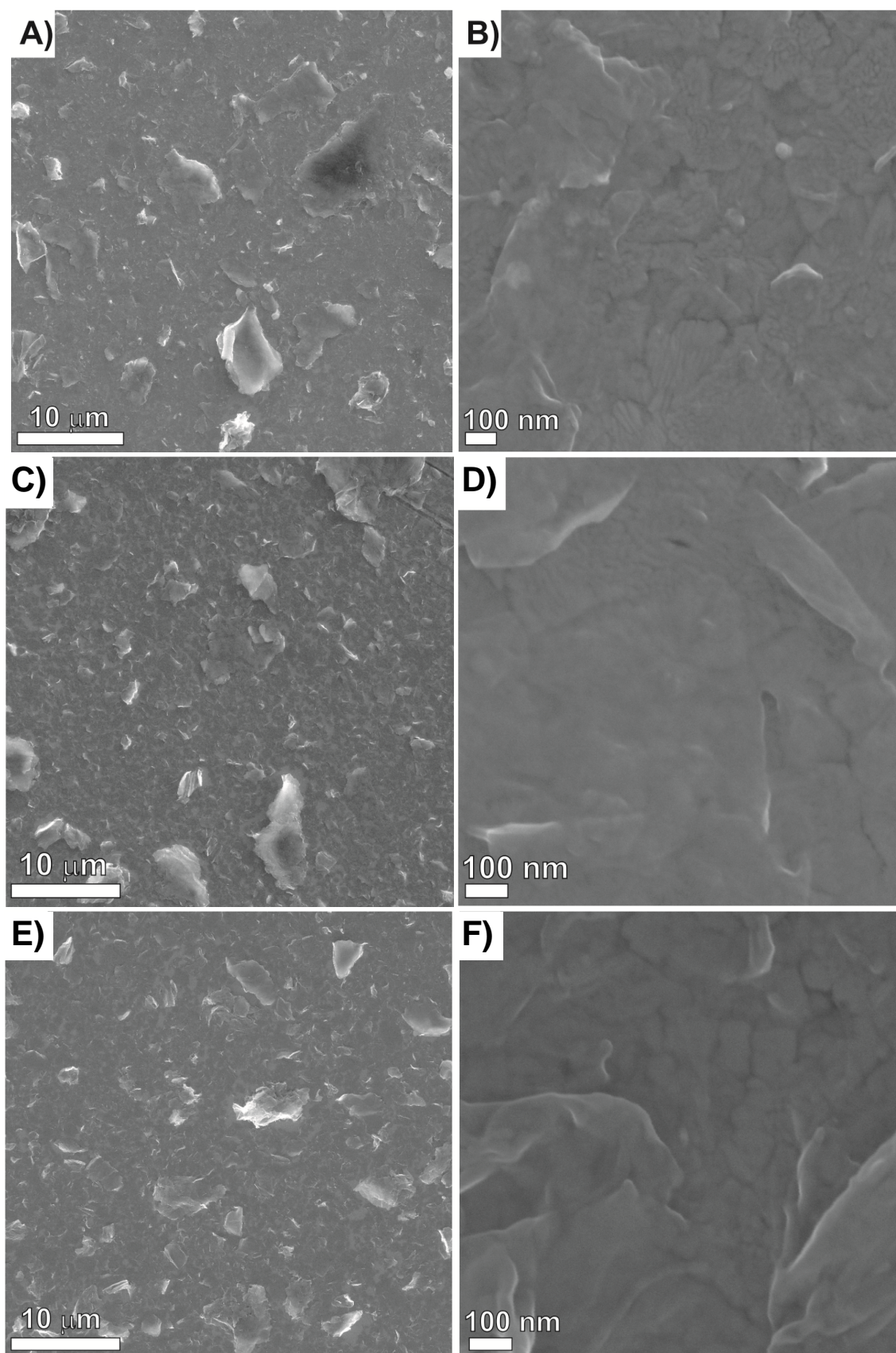


FIGURA 73. Imagens de MEV dos filmes de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (A e B), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ (C e D) e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ (E e F) sobre ITO. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

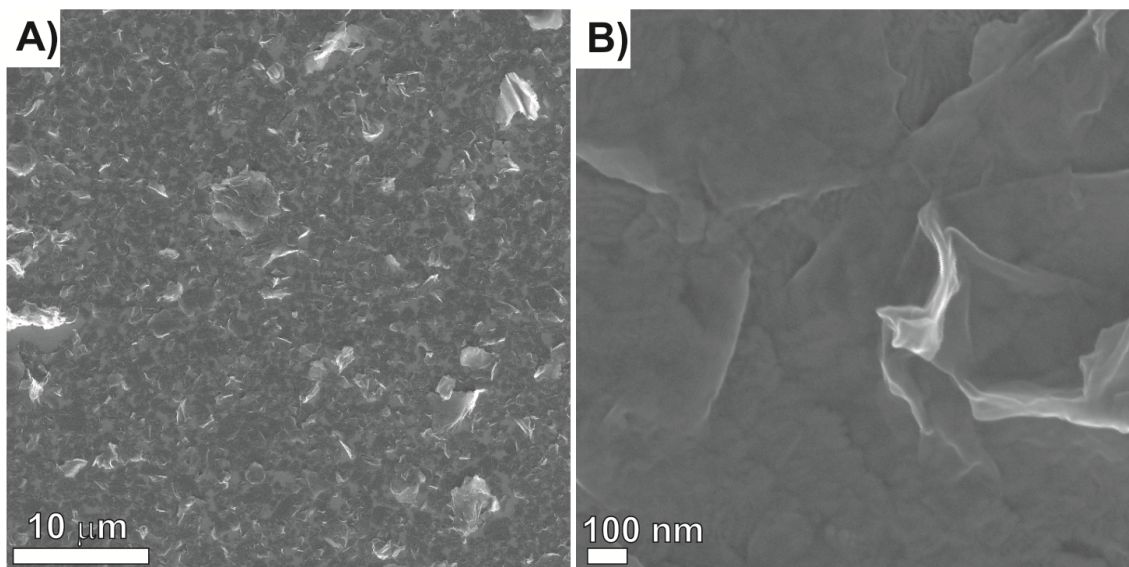


FIGURA 74. Imagens de MEV do filme de **rGO** (A e B) sobre ITO. As imagens foram obtidas com voltagem de 10 kV.

Na FIGURA 75 está o espectro de EDS do filme de **rGONi(OH)₂-4**. Através de EDS confirma-se a identidade dos aglomerados de nanopartículas como sendo de Ni(OH)_2 , como pode ser observado que o espectro pontual sobre essas nanopartículas mostra a presença do níquel. Os picos dos outros elementos presentes nos espectros de EDS surgem devido à presença desses elementos no substrato de ITO.

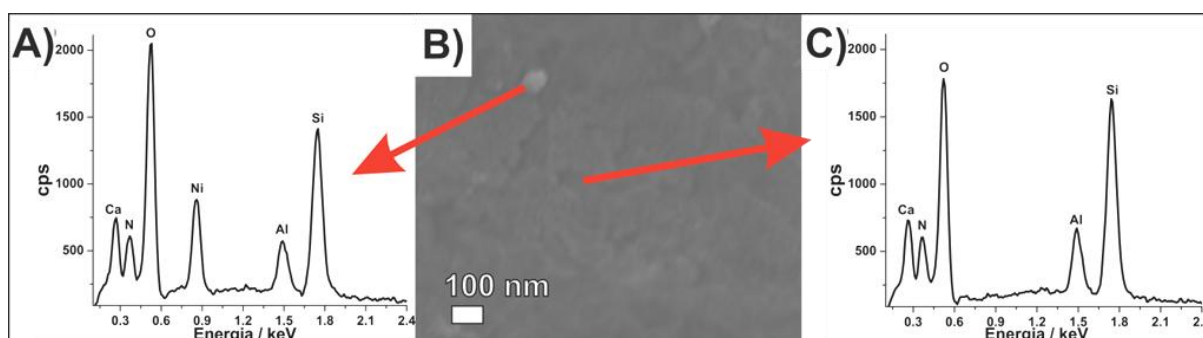


FIGURA 75. Espectros de EDS (A e C) e imagem de MEV (B) do filme de **rGONi(OH)₂-4** sobre ITO. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Esse conjunto de dados mostra que a rota de sistema interfacial produziu filmes de todos os materiais sintetizados, onde a espessura e a transmitância dos filmes estão relacionadas com a proporção de rGO no material, sendo que o filme da amostra controle de rGO foi a mais espessa e de menor transmitância. Os filmes dos

nanocompósitos também apresentaram pequenos aglomerados de nanopartículas, o que pode ser devido ao uso do banho de ultrassom para a preparação dos filmes.

Os filmes de todos os nanocompósitos, bem como dos brancos de **rGO** e **Ni(OH)₂** depositados sobre ITO, foram caracterizados eletroquimicamente em meio de NaOH 1 mol L⁻¹. Na FIGURA 76A estão os 150^{os} voltamogramas cíclicos desses filmes.

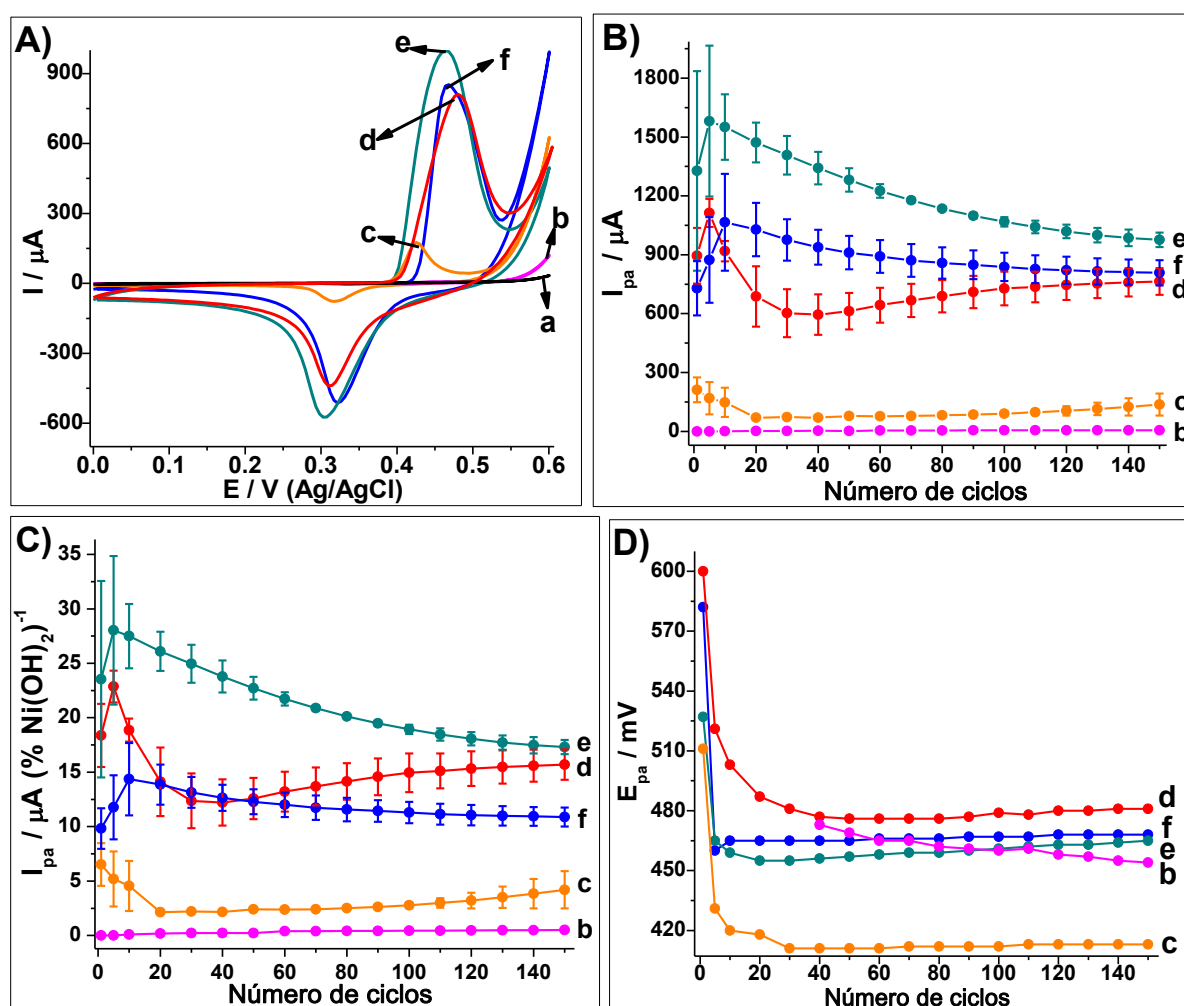


FIGURA 76. 150^{os} voltamogramas cíclicos (A), gráficos de corrente (B), corrente normalizada pela porcentagem de Ni(OH)₂ (C) e potencial de pico anódico (D) em função do número de ciclos dos filmes de **rGO** (a), **rGONi(OH)₂-1** (b), **rGONi(OH)₂-2** (c), **rGONi(OH)₂-3** (d), **rGONi(OH)₂-4** (e) e **Ni(OH)₂** (f) em NaOH 1 mol L⁻¹ utilizando velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Todos os filmes, com exceção do **rGO** controle, apresentaram o par redox Ni(OH)₂/NiOOH, onde quanto maior a proporção de Ni(OH)₂ no material, maiores as intensidades de corrente (FIGURA 76B). Entretanto, quando os valores de corrente de pico são normalizados pela porcentagem de Ni(OH)₂ em cada material calculada pelas curvas de TG, nota-se que os dois nanocompósitos com maiores proporções

de Ni(OH)_2 possuem maiores intensidades de corrente do que o branco de Ni(OH)_2 (FIGURA 76C). Isso pode ser consequência de diversos fatores, como da maior distância entre as lamelas do Ni(OH)_2 nos nanocompósitos (o que favorece o acesso aos sítios ativos do material); da morfologia dos filmes, onde o branco de Ni(OH)_2 apresenta grandes aglomerados; e do tamanho de partícula, uma vez que os nanocompósitos são constituídos por partículas com tamanho ao redor de 5 nm e o branco de Ni(OH)_2 apresenta partículas com tamanho entre 30 e 80 nm. Também se verifica que o $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ e o branco de Ni(OH)_2 exibem uma diminuição da intensidade de corrente após os primeiros ciclos, o que sugere um crescimento ou aumento de cristalinidade de partícula. Já os outros nanocompósitos demonstram um aumento na intensidade de corrente após os primeiros ciclos. Isso pode estar relacionado à grande quantidade de rGO nos filmes, o qual pode estar recobrando as nanopartículas, e com a ciclagem dos filmes essas partículas são expostas. Esse fenômeno também justificaria o fato dos nanocompósitos com menores proporções de Ni(OH)_2 apresentarem baixos valores de corrente, mesmo após a normalização pela porcentagem de Ni(OH)_2 em cada material. Com relação ao potencial de pico anódico (FIGURA 76D), nota-se que após os primeiros ciclos há uma estabilização desse potencial, indicando que não está havendo mudanças significativas quanto à estrutura cristalina das partículas. Os valores de potencial de pico anódico dos primeiros ciclos para o $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ não estão plotados, pois o par redox do Ni(OH)_2 só apareceu a partir do 40º ciclo.

Outra informação relevante extraída dos voltamogramas cíclicos é a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE). O valor de ΔE está relacionado com a reversibilidade do processo faradaico, onde quanto menor esse valor, mais reversível é o processo. Esse parâmetro é influenciado por fatores como a morfologia e a estrutura cristalina do material eletroativo, a espessura do filme sobre o eletrodo, a condutividade eletrônica dentro do filme, entre outros. Os valores de ΔE para o Ni(OH)_2 , $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$, $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$, $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ foram 150, 159, 169, 109 e 118 mV, respectivamente. Uma comparação desses resultados é feita com outros trabalhos da literatura na TABELA 6. Observa-se que alguns artigos relatam valores de ΔE superiores a 300 mV. Uma baixa reversibilidade desse processo faradaico pode implicar em um baixo desempenho do material em determinadas aplicações, principalmente as que necessitam de um curto

tempo de resposta, como, por exemplo, em dispositivos de armazenamento de energia de alta potência e dispositivos eletrocrômicos.

TABELA 6. VALORES DE ΔE PARA O PROCESSO REDOX $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ DOS NANOCOMPÓSITOS rGONi(OH)_2 E DE DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.

	Modificação do eletrodo	Eletrólito	Velocidade de varredura	ΔE
Ni(OH)_2	Filme fino em ITO	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	150
$\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$	Filme fino em ITO	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	159
$\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$	Filme fino em ITO	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	169
$\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$	Filme fino em ITO	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	109
$\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$	Filme fino em ITO	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	118
Nanopartículas de Ni_{hex}^[15]	Filme fino em ITO	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	117
Nanopartículas de Ni_{cfc}^[29]	Pasta de carbono	NaOH 1 mol L^{-1}	50 mV s^{-1}	272
$\text{Ni(OH)}_2/\text{MWCNT}$^[104]	Mistura com politetrafluoretileno e compactação em espuma de níquel	KOH 1 mol L^{-1}	40 mV s^{-1}	316
$\text{Ni(OH)}_2/\text{rGO}$^[166]	Mistura com negro de fumo e fluoreto de polivinilideno e compactação em grafite	KOH 1 mol L^{-1}	20 mV s^{-1}	369
Nanopartículas de Ni(OH)_2^[163]	<i>Spin-coating</i> da dispersão sobre FTO	KOH 1 mol L^{-1}	20 mV s^{-1}	163
Nanoesferas de Ni(OH)_2^[167]	Deposição eletroquímica do Ni(OH)_2 sobre grafite	KOH 1 mol L^{-1}	20 mV s^{-1}	281

Após o processo de 150 ciclos voltamétricos, observou-se nas imagens de MEV dos filmes de todas as amostras a mesma morfologia (FIGURA 77). Entretanto, é possível encontrar uma maior quantidade de aglomerados de nanopartículas de Ni(OH)_2 , principalmente nos nanocompósitos com menor proporção de Ni(OH)_2 .

A estrutura cristalina desses materiais antes e após os 150 ciclos voltamétricos também foi avaliada utilizando a técnica de DRX com acessório de baixo ângulo, o qual minimiza muito os picos de difração correspondentes ao substrato (FIGURAS 78A e 78B).

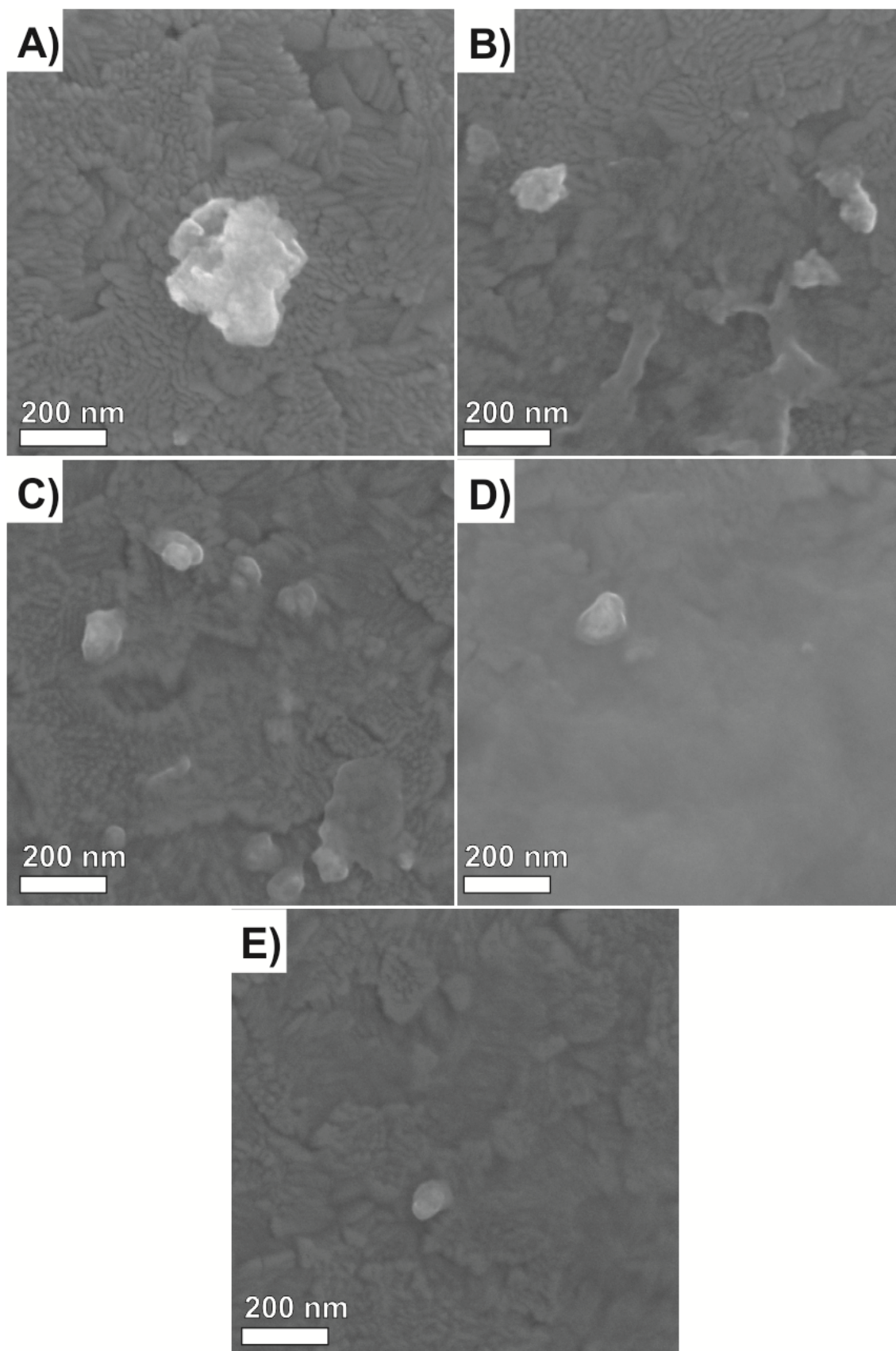


FIGURA 77. Imagens de MEV dos filmes de Ni(OH)_2 (A), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (B), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (C), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ (D) e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ (E) sobre ITO após os 150 ciclos voltamétricos. Foi empregada uma voltagem de 10 kV.

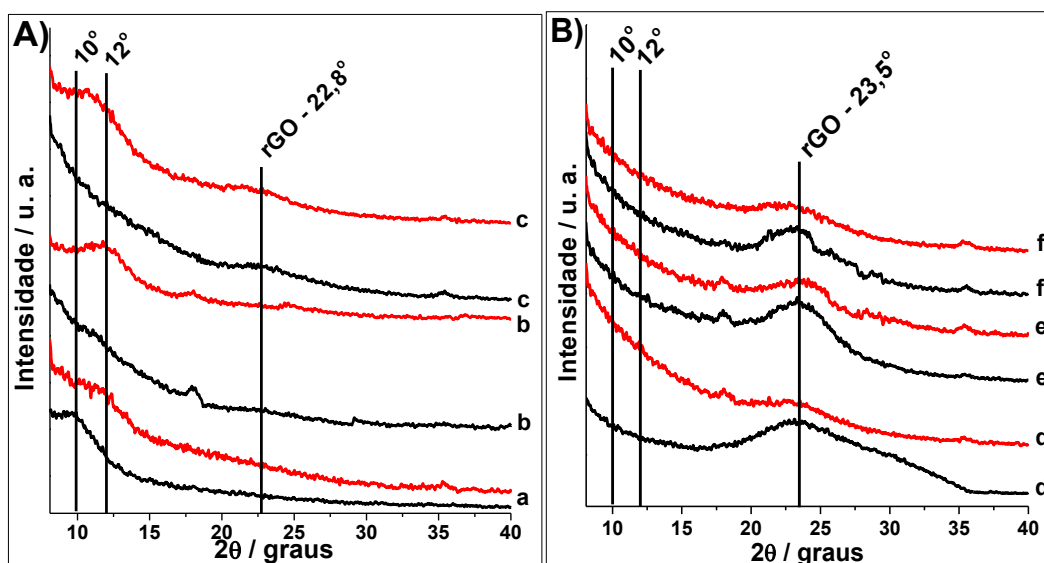


FIGURA 78. DRX dos filmes de Ni(OH)_2 (a), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (b) $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (c), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ (d), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ (e) e rGO (f) não ciclados (—) e após a ciclagem (—).

Verifica-se que apenas o branco de Ni(OH)_2 exibe um pico em aproximadamente 10° antes da ciclagem do eletrodo, o qual é referente ao conjunto de planos (001) do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Isso pode ser consequência do recobrimento das nanopartículas de Ni(OH)_2 nos nanocompósitos, como também devido à baixa cristalinidade dessas nanopartículas. Após esse processo de ciclagem esse pico sofre um deslocamento para aproximadamente 12° , indicando uma leve diminuição do espaçamento interlamelar do Ni(OH)_2 (de 8,8 para 7,4 Å). Verifica-se também o aparecimento desse pico para os nanocompósitos com maiores proporções de Ni(OH)_2 , o qual também mostra-se deslocado para aproximadamente 12° , evidenciando uma grande mudança no espaçamento interlamelar do Ni(OH)_2 para estes nanocompósitos (de 11,5 e 8,9 para 7,4 Å). Esse pico não apareceu para os outros nanocompósitos provavelmente devido à baixa quantidade de Ni(OH)_2 nesses eletrodos. Também se observa em todos os nanocompósitos e no branco de rGO , a presença de um pico largo em aproximadamente 23° (002), atribuído ao rGO , o qual se torna mais evidente nos nanocompósito com maior proporção do mesmo.

Na FIGURA 79 estão os valores de corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura utilizada para todos os materiais. Observa-se um perfil linear para todos os filmes em toda a faixa de velocidade avaliada (5 a 300 mV s^{-1}), demonstrando um processo controlado por difusão, típico do processo redox do $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$.

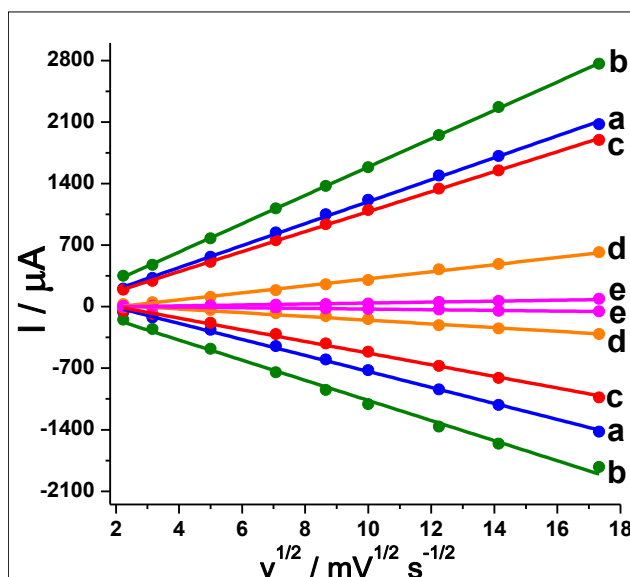


FIGURA 79. Corrente de pico em função de $v^{1/2}$ dos filmes de Ni(OH)_2 (a), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (b) $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (c), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-2}$ (d) e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-1}$ (e).

As caracterizações eletroquímicas dos filmes demonstram que as intensidades de corrente do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e suas variações estão diretamente ligadas às proporções de Ni(OH)_2 e rGO nos nanocompósitos, onde maiores proporções de rGO levaram a um bloqueio do Ni(OH)_2 e maiores proporções de Ni(OH)_2 produziram picos mais intensos. A presença de nanopartículas com menor tamanho e menores aglomerados de nanopartículas nos nanocompósitos geraram respostas superiores que a do filme da amostra controle de Ni(OH)_2 . A contínua ciclagem dos filmes possibilitou um maior acesso às nanopartículas de Ni(OH)_2 , principalmente para os nanocompósitos com menor proporção de Ni(OH)_2 , e uma diminuição das distâncias interplanares do $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.

4.5 APLICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE rGO/Ni(OH)_2 COMO SENSORES PARA GLICEROL

A viabilidade de aplicação dos filmes de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$, $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ e Ni(OH)_2 como sensores amperométricos para glicerol em meio alcalino foi avaliada. O interesse na detecção desse analito reside no fato de que ele se trata de uma molécula relevante em várias áreas como em diagnósticos clínicos, farmacêutica, indústria de alimentos e biocombustíveis (biodiesel).^[168]

Para a detecção do glicerol, primeiramente os eletrodos foram ciclados 150 vezes a 50 mV s^{-1} e em seguida foi adicionado glicerol de modo a gerar uma concentração de 1 mmol L^{-1} na cela e o eletrodo foi então ciclado 3 vezes nesta mesma velocidade. Esse processo de adição e ciclagem foi feito mais duas vezes. Nas FIGURAS 80A, 80B e 80C estão os voltamogramas cíclicos dos filmes de **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂**, respectivamente, sem analito e na presença de 1, 2 e 3 mmol L^{-1} de glicerol.

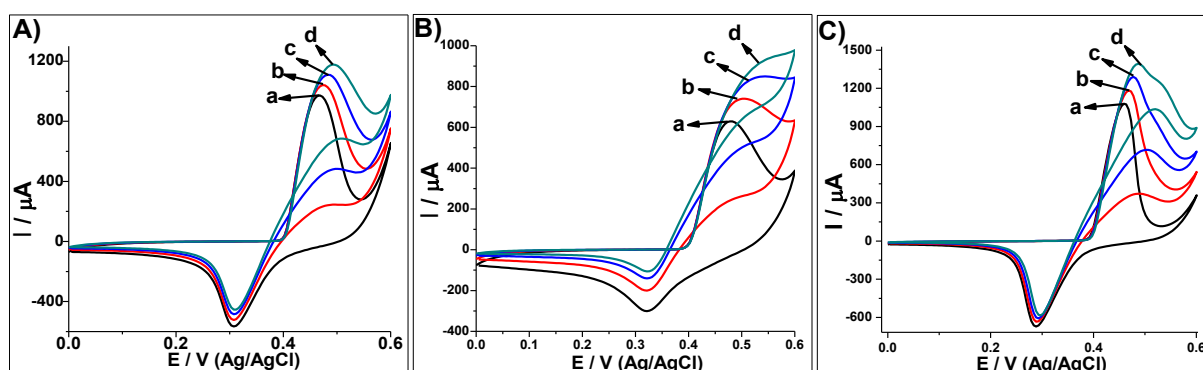


FIGURA 80. Voltamogramas cíclicos sem analito (a) e na presença de 1 (b), 2 (c) e 3 mmol L^{-1} de glicerol (d) dos filmes de **rGONi(OH)₂-4** (A), **rGONi(OH)₂-3** (B) e **Ni(OH)₂** (C). Essas medidas foram realizadas em NaOH 1 mol L^{-1} e na velocidade de 50 mV s^{-1} .

Nota-se um perfil típico de eletrocatalise, onde o NiOOH é a espécie eletrocatalítica, uma vez que a partir da sua formação há um aumento na corrente de pico anódico, comparando-se com o voltamograma na ausência do analito. Isso ocorre porque o NiOOH oxida o glicerol, gerando Ni(OH)₂ e produtos. Esse Ni(OH)₂ gerado é reoxidado, uma vez que o potencial em que isso ocorre é suficientemente alto, e esse processo leva ao incremento de corrente. Como o NiOOH está sendo consumido, conseqüentemente, há uma diminuição na corrente de pico catódico. Segundo trabalhos da literatura, a oxidação de glicerol em meio alcalino é um processo de diversas etapas, onde os subprodutos podem ser reoxidados, gerando gliceraldeídos, ácido oxálico, dihidroxiacetona, entre outros.^[169-170] Esse comportamento foi observado para os três materiais. Os incrementos de corrente de pico anódico foram de 80, 121 e 119 μA (1 mmol L^{-1}), 153, 226 e 241 μA (2 mmol L^{-1}) e 226, 321 e 364 μA (3 mmol L^{-1}) para o **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂**, respectivamente. Apesar do filme do branco de **Ni(OH)₂** apresentar maiores incrementos de corrente, nota-se nos voltamogramas cíclicos que o pico catódico do filme de **rGONi(OH)₂-3** exibe uma drástica diminuição de intensidade com as

adições do analito, indicando um elevado consumo do NiOOH nesse material e, conseqüentemente, uma alta atividade eletrocatalítica.

Após confirmada a potencialidade de aplicação desses nanomateriais na detecção de glicerol, foi otimizado o potencial a ser utilizado na cronoamperometria visando a maior sensibilidade. Dessa forma, primeiramente os filmes foram ciclados 150 vezes e em seguida foi feita uma cronoamperometria nos potenciais de 0,4, 0,45 e 0,5 V. Após 200 segundos foi adicionado glicerol de modo a gerar uma concentração de cela igual a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ e após 50 s esse analito foi adicionado novamente na mesma concentração. Foram realizadas um total de 4 adições em cada experimento. Nas FIGURAS 81A, 81B e 81C estão os cronoamperogramas obtidos para os filmes de finos de **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂**, respectivamente. Observa-se um incremento de corrente para cada adição de glicerol, como esperado, uma vez que os potenciais utilizados oxidam o Ni(OH)₂ a NiOOH. Entretanto, nota-se que o aumento do potencial utilizado aumentou a intensidade de corrente da linha base, o que pode estar relacionado com a evolução de O₂ devido à oxidação da H₂O. Utilizando os valores de incremento de corrente por concentração de glicerol na cela foi calculada a sensibilidade de cada eletrodo para cada potencial utilizado, onde a sensibilidade é o coeficiente angular do gráfico de incremento de corrente por concentração de glicerol. Os valores de sensibilidade obtidos estão presentes na FIGURA 81D juntamente com os valores de desvio padrão obtidos a partir das duplicatas. Nota-se que a maior sensibilidade foi obtida com 0,45 V para todos os nanomateriais. Esse potencial favorece a oxidação do Ni(OH)₂ quando comparado com o potencial de 0,4 V. Já o potencial de 0,5 V, que também acarretou em uma maior sensibilidade que o potencial de 0,4 V, apresentou uma sensibilidade menor que o potencial de 0,45 V, provavelmente devido à evolução de O₂, o que prejudicaria a oxidação do analito.

Utilizando o potencial de 0,45 V, foram realizadas medidas de cronoamperometria com adições de 10 a $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ de glicerol na cela, após o pré-tratamento de 150 ciclos voltamétricos dos filmes de **Ni(OH)₂**, **rGONi(OH)₂-4** e **rGONi(OH)₂-3**, onde a primeira adição foi feita após 200 s e a cada 50 s foi realizada uma nova adição. Todos os filmes produziram um cronoamperograma semelhante com detecção do analito em toda a faixa de concentração utilizada, como pode ser observado nas FIGURAS 82A, 82B e 82C para os filmes de **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂**, respectivamente. Com base nas variações de corrente

desses cronoamperogramas foram construídas as curvas analíticas demonstradas na FIGURA 82D.

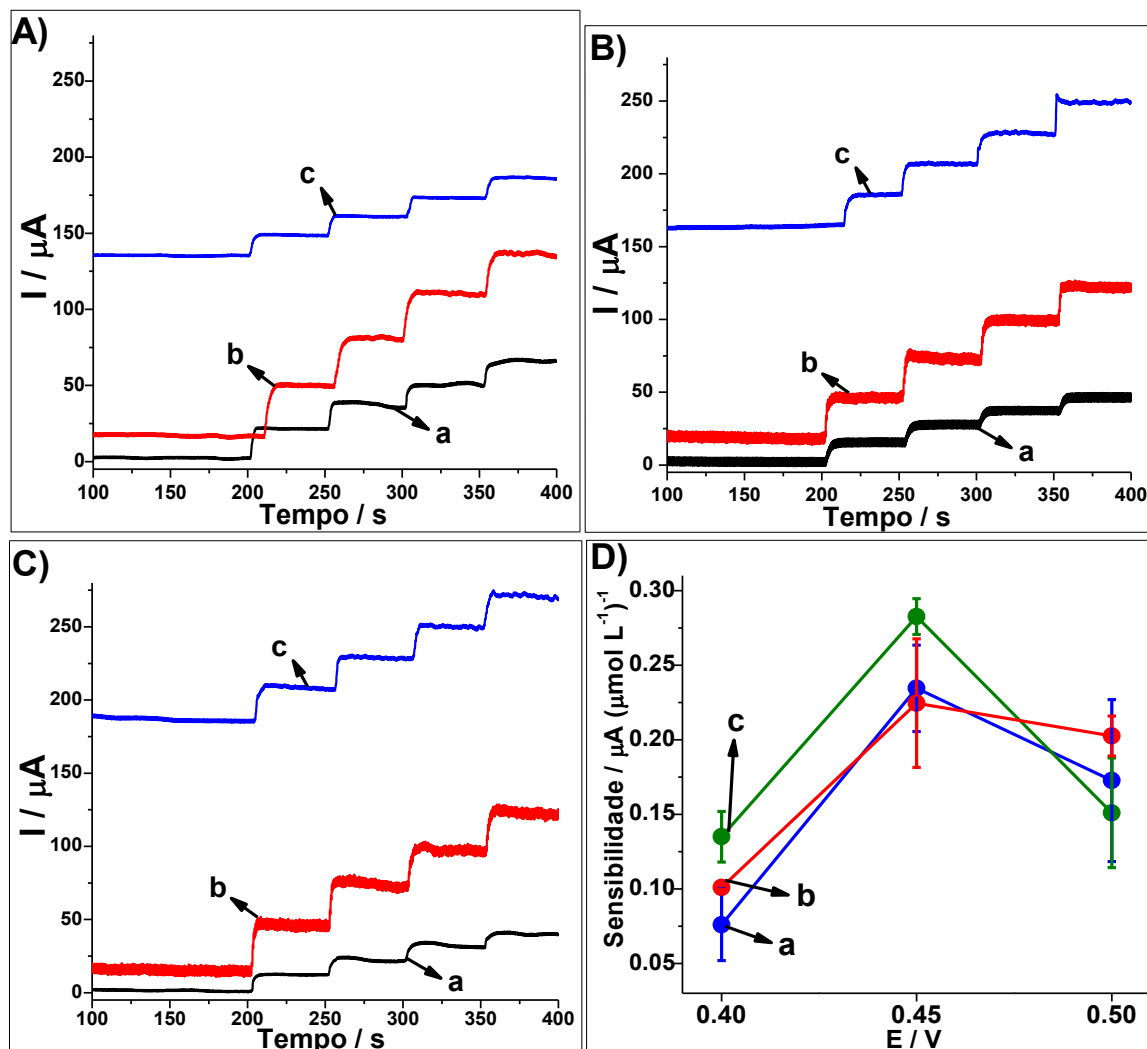


FIGURA 81. Cronoamperogramas dos filmes de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (A), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (B) e Ni(OH)_2 (C) com 4 adições de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de glicerol sob os potenciais de 0,4 V (a), 0,45 (b) e 0,5 V (c). Sensibilidade em função do potencial de cronoamperometria usado para a detecção de glicerol (D) dos filmes de Ni(OH)_2 (a), $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ (b) e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ (c).

Nota-se que todos os filmes levaram a respostas lineares para toda a faixa de concentração de analito, com valores de R^2 iguais a 0,9987, 0,9978 e 0,9961 para o Ni(OH)_2 , $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$, respectivamente. Entretanto, as curvas analíticas de todos os filmes poderiam ser divididas em duas faixas de detecção: 10 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 50 a $800 \mu\text{mol L}^{-1}$, onde os filmes de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$, $\text{rGONi(OH)}_2\text{-3}$ e Ni(OH)_2 apresentam sensibilidades iguais a $0,24 \pm 0,06$, $0,36 \pm 0,02$ e $0,28 \pm 0,01 \mu\text{A (}\mu\text{mol L}^{-1})^{-1}$, para a primeira faixa, e $0,20 \pm 0,02$, $0,25 \pm 0,01$ e $0,24 \pm 0,02 \mu\text{A (}\mu\text{mol L}^{-1})^{-1}$, para a segunda faixa, respectivamente. Os valores de desvio padrão

foram encontrados com base em duplicatas. O fato da segunda faixa de detecção exibir uma menor sensibilidade para todos os filmes indica uma pequena saturação dos sítios ativos em maiores concentrações do analito. Os maiores valores de sensibilidade para o filme de **rGONi(OH)₂-3** confirmam o seu maior desempenho eletrocatalítico para a oxidação do glicerol. Com base nas equações (20) e (21) foram calculados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), respectivamente. Os valores de desvio padrão do branco foram extraídos a partir do ruído do cronoamperograma antes das adições do analito e os valores encontrados foram de 1,9, 2 e 1,9 μA para o **Ni(OH)₂**, **rGONi(OH)₂-4** e **rGONi(OH)₂-3**, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 7, comparados com alguns valores encontrados na literatura.

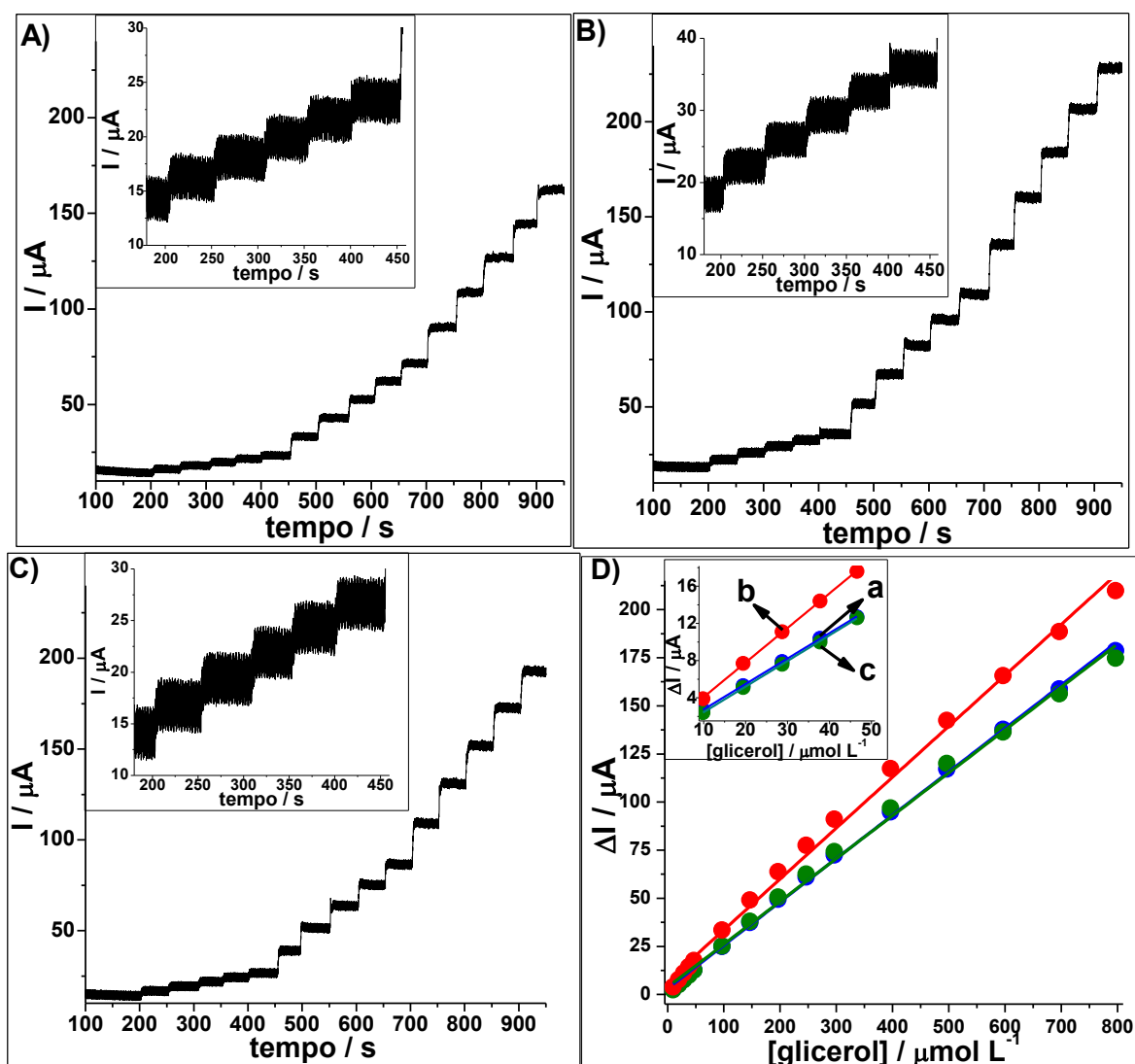


FIGURA 82. Cronoamperogramas dos filmes de **rGONi(OH)₂-4** (A), **rGONi(OH)₂-3** (B) e **Ni(OH)₂** (C) com adições de glicerol na faixa de 10 a 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sob potencial de 0,45 V. Curvas analíticas (D) construídas a partir dos cronamperogramas do **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-3** (b) e **rGONi(OH)₂-4** (c).

TABELA 7. SISTEMA DE ANÁLISE, FAIXA LINEAR DE DETECÇÃO, LD E LQ DOS FILMES FINOS DESENVOLVIDOS NESSE TRABALHO E DE TRABALHOS DA LITERATURA.

	Sistema de análise	Faixa de detecção / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{mol L}^{-1}$
Filme fino de rGONi(OH)₂-3/ITO	Cronoamperometria	10-800	15,4 \pm 1,2	51,3 \pm 4,1
Filme fino de rGONi(OH)₂-4/ITO	Cronoamperometria	10-800	25 \pm 3,1	83,2 \pm 10,5
Filme fino de Ni(OH)₂/ITO	Cronoamperometria	10-800	20,2 \pm 0,6	67,5 \pm 2,1
Eletrodo de diamante dopado com boro ^[171]	Cronoamperometria	11-1400	11	36,6
Partículas de Au (111) em cavidades de SiO ₂ /ITO ^[172]	Voltametria de pulso diferencial	10-800	1,49	5,0
Eletrodo de platina ^[168]	Voltametria cíclica	160-1600	25	83,3
Pasta de carbono modificado com nanopartículas de Ni ^[29]	Cronoamperometria	95-8000	95	316,4
Biosensor de glicerol oxidase ^[173]	Cronoamperometria	50-25600	50	166,5
Eletrodo de grafite modificado com nanopartículas de Ni ^[174]	Voltametria de pulso diferencial	500-12000	33	109,9
Filme fino de Ni _{hex} ^[15]	Cronoamperometria	1-500	2,4	8,0

O filme de **rGONi(OH)₂-3** apresentou os menores valores de LD e LQ, seguido dos filmes de **Ni(OH)₂** e de **rGONi(OH)₂-4**. Entretanto, é importante lembrar que esses filmes não contêm a mesma massa de **Ni(OH)₂**, onde uma extrapolação dos valores de LD para um caso hipotético onde todos os filmes tivessem a mesma massa que o filme do branco de **Ni(OH)₂** (6,3 μg) levaria aos valores de LD de 19, 10 e 20,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para o **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂**, respectivamente. Esse cálculo demonstra que os nanocompósitos apresentam um maior comportamento eletrocatalítico que o branco de **Ni(OH)₂**. O maior desempenho do nanocompósito **rGONi(OH)₂-3** está relacionado com suas características morfológicas e estruturais, o qual é constituído de nanopartículas de α -**Ni(OH)₂** (distância interplanar igual a 7,4 Å), com pequeno tamanho de partícula (tamanho médio em torno de 5 nm), bem distribuídas sobre as folhas de rGO. Apesar do **rGONi(OH)₂-4** e **Ni(OH)₂** também exibirem a fase α -**Ni(OH)₂**, o **rGONi(OH)₂-4** apresenta uma grande quantidade de partículas sobre as folhas de rGO e a amostra controle de **Ni(OH)₂** é composta por partículas maiores e exibe grandes aglomerados em seu filme. Esses fatores diminuem a disponibilidade dos sítios eletroativos para a eletrocatalise do glicerol nos filmes desses dois materiais. A

TABELA 7 também mostra valores de LD, LQ e faixa linear de detecção de outros trabalhos da literatura. Verifica-se a potencial aplicação dos filmes finos desenvolvidos nesse trabalho, uma vez que eles apresentam baixos valores de LD e LQ e uma ampla faixa linear de detecção.

4.6 APLICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE $\text{rGO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ COMO ELETRODOS PARA DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Além da aplicação em sensores, essas amostras também foram avaliadas quanto à potencialidade como material eletrocromico. Foram realizadas medidas de espectroeletroquímica UV-Vis dos dois nanocompósitos com maior proporção de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e do branco de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, após o pré-tratamento de 150 ciclos. Os espectros desses filmes aplicando-se 0,1 e 0,5 V estão na FIGURA 83.

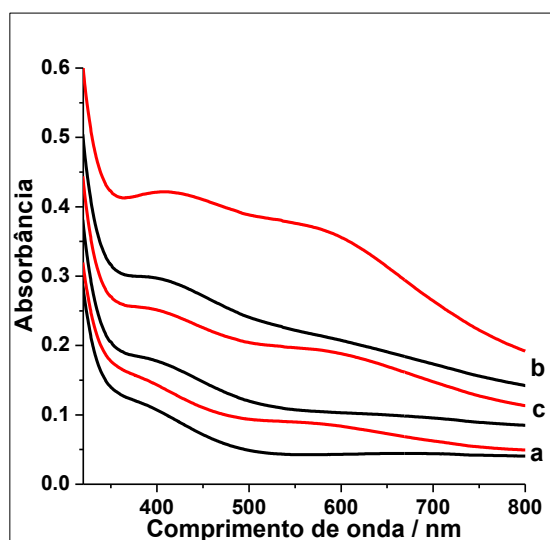


FIGURA 83. Espectros de UV-Vis dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a), $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-4}$ (b) e $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-3}$ (c) aplicando 0,1 (—) e 0,5 V (—).

Nota-se que ao aplicar 0,1 V o filme é claro e 0,5 V o filme é escuro, como esperado, uma vez que o potencial catódico gera $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o potencial anódico gera NiOOH , o qual apresenta uma maior absorbância na faixa do visível. Entretanto, esses materiais apresentaram diferentes variações de absorbância (densidade ótica), onde os valores encontrados em 550 nm foram 0,047, 0,154 e 0,090 para o

Ni(OH)₂, **rGONi(OH)₂-4** e **rGONi(OH)₂-3**, respectivamente. Novamente, os maiores resultados são dos nanocompósitos, mostrando-se mais interessantes para aplicações eletrocromicas. Outra informação importante obtida desse gráfico é o menor valor de absorbância do **rGONi(OH)₂-3** aplicando-se 0,1 V comparando-se com o **rGONi(OH)₂-4**, o que poderia estar relacionado com a saída de parte do rGO do filme de **rGONi(OH)₂-3** após os 150 ciclos, deixando-o mais claro.

A estabilidade frente a sucessivos ciclos de clareamento e escurecimento foi analisada para esses três nanomateriais. Na FIGURA 84A estão os primeiros quatro ciclos aplicando-se 0,1 e 0,5 V em função da porcentagem de transmitância e do tempo. Assim como observado no gráfico de absorbância, o **rGONi(OH)₂-4** é o que apresenta a maior variação de transmitância, bem como os maiores valores de carga (FIGURA 84B).

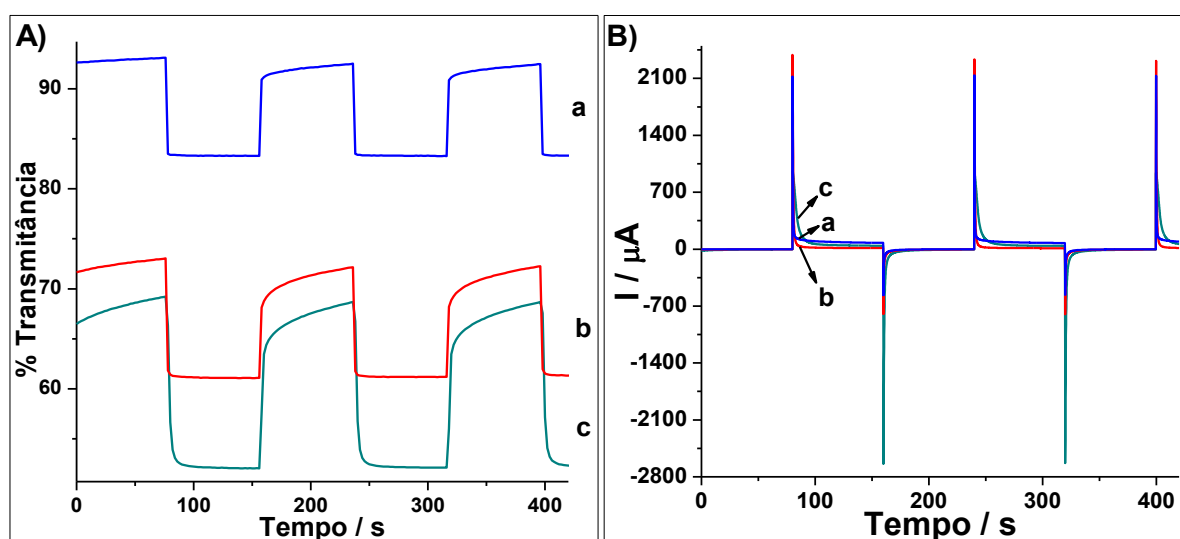


FIGURA 84. Variação de transmitância em função do tempo (A) e cronoamperograma (B) dos filmes de **Ni(OH)₂** (a), **rGONi(OH)₂-3** (b) e **rGONi(OH)₂-4** (c) aplicando 0,1 e 0,5 V, para os primeiros três ciclos.

Na FIGURA 85A está o gráfico de transmitância em função do tempo para os 100 ciclos de clareamento e escurecimento dos três filmes avaliados. Observa-se que todos os filmes mostram uma diminuição da variação de porcentagem de transmitância com os sucessivos ciclos de clareamento e escurecimento, sendo claramente visto na FIGURA 85B. Os filmes de **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂** apresentaram estabilidades semelhantes frente as 100 ciclos de clareamento e escurecimento, onde as porcentagens dos valores iniciais de variação de transmitância foram de 73,3, 79 e 77,6 %, respectivamente. Nota-se também que

o **rGONi(OH)₂-3** torna-se mais claro no decorrer dos ciclos, indicando novamente uma possível saída do rGO com a ciclagem do eletrodo, uma vez que esse filme exibe uma maior quantidade de aglomerados de rGO.

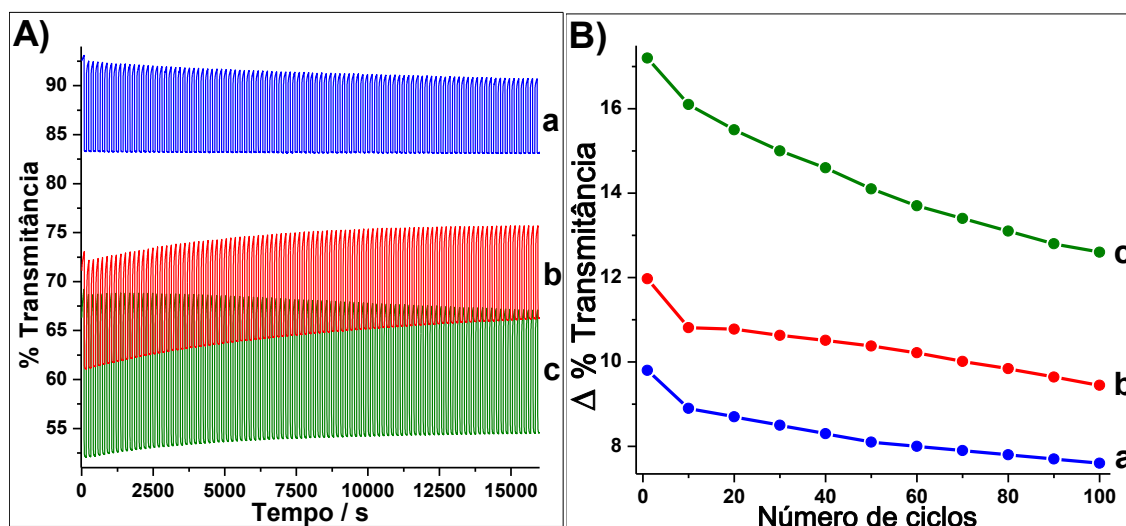


FIGURA 85. Porcentagem de transmitância em função do tempo (A) e variação da porcentagem de transmitância em função do número de ciclos (B) para 100 ciclos amperométricos aplicando-se 0,1 e 0,5 V. (a), (b) e (c) representam os filmes de **Ni(OH)₂**, **rGONi(OH)₂-3** e **rGONi(OH)₂-4**, respectivamente.

Os valores de carga dos processos de oxidação (Q_{esc}) e redução (Q_{cla}), eficiência coulombica (EC), densidade ótica (DO), eficiência eletrocromica de escurecimento (η_{esc}) e clareamento (η_{cla}) e tempo de resposta de clareamento (τ_{cla}) e escurecimento (τ_{esc}) para o primeiro e para o último ciclo foram extraídos e estão listados na TABELA 8.

TABELA 8. PARÂMETROS ELETROCRÔMICOS DOS FILMES FINOS COMPARADOS COM ALGUNS DADOS DA LITERATURA.

	ciclo	$Q_{\text{esc}} / \text{mC cm}^{-2}$	$Q_{\text{cla}} / \text{mC cm}^{-2}$	EC	DO	$\eta_{\text{esc}} / \text{cm}^2 \text{C}^{-1}$	$\eta_{\text{cla}} / \text{cm}^2 \text{C}^{-1}$	$\eta_{\text{média}} / \text{cm}^2 \text{C}^{-1}$	$\tau_{\text{esc}} / \text{s}$	$\tau_{\text{cla}} / \text{s}$
rGONi(OH)₂-4	1	3	2,49	0,83	0,123	41	49,5	45,2	3,8	3,8
rGONi(OH)₂-4	100	1,71	1,75	1,02	0,09	52,7	51,5	52,1	4	3,7
rGONi(OH)₂-3	1	1,47	0,79	0,54	0,078	52,3	97,1	74,7	1,4	3,2
rGONi(OH)₂-3	100	1,12	0,67	0,60	0,058	51,8	87	69,4	1,5	1,8
Ni(OH)₂	1	1,5	0,51	0,34	0,048	32	94,7	63,4	1,4	1,4
Ni(OH)₂	100	1,13	0,46	0,41	0,038	33,7	82,6	58,2	1,5	1,8
Ni(OH)₂^[51]	---	---	---	---	---	---	---	80,3	---	---
Ni(OH)₂^[175]	---	---	---	---	0,87	---	---	96	---	---
rGONi(OH)₂^[5]	---	---	---	---	---	---	---	76	7,2	6,7

Verifica-se na TABELA 8 que todos os filmes apresentaram uma queda nos valores de carga e DO com os sucessivos ciclos de escurecimento e clareamento, o que é devido às mudanças morfológicas com a ciclagem dos eletrodos citadas anteriormente. Nota-se também que os filmes de **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂** apresentaram baixos valores de EC devido a diferenças nos valores de carga de cada processo redox, o que também ocasionou a valores diferentes de η_{esc} e η_{cla} . Esses baixos valores de EC indicam uma menor reversibilidade do processo redox para esses dois filmes. Entretanto, a explicação para esse comportamento é desconhecida. O filme de **rGONi(OH)₂-4** apresentou os maiores valores de τ_{esc} e τ_{cla} , o que pode estar relacionado com a maior quantidade de partículas de Ni(OH)₂ sobre as folhas de rGO, necessitando de uma maior tempo para oxidação e redução das espécies eletroativas. Apesar dos baixos valores de variação de transmitância nos processos de escurecimento e clareamento desses filmes quando comparados com trabalhos da literatura que empregam Ni(OH)₂ (40^[51] e 61 %)^[175] e nanocompósitos rGONi(OH)₂ (72 %),^[5] os filmes de rGONi(OH)₂ e **Ni(OH)₂** desenvolvidos nesse trabalho apresentaram bons valores de eficiência eletrocromica e de tempo de resposta, como pode se observar na TABELA 8.

4.7 APLICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE rGO/Ni(OH)₂ COMO ELETRODOS PARA BATERIAS ALCALINAS

Os filmes finos de rGONi(OH)₂ e da amostra controle de **Ni(OH)₂** também foram aplicados como eletrodos para baterias em meio alcalino, uma vez que se é conhecido que o Ni(OH)₂ possui uma alta potencialidade para essa aplicação. Para esse fim, os filmes desses materiais depositados sobre ITO foram previamente ciclados 150 vezes a 50 mV s⁻¹, levando a uma melhor estabilidade da resposta eletroquímica desses materiais, e em seguida foram submetidos a ciclos de carga-descarga na faixa de 0 a 0,5 V utilizando as correntes de 7, 14, 28, 42 e 70 μA . Os terceiros ciclos de descarga utilizando essas correntes para todos os materiais encontram-se na FIGURA 86.

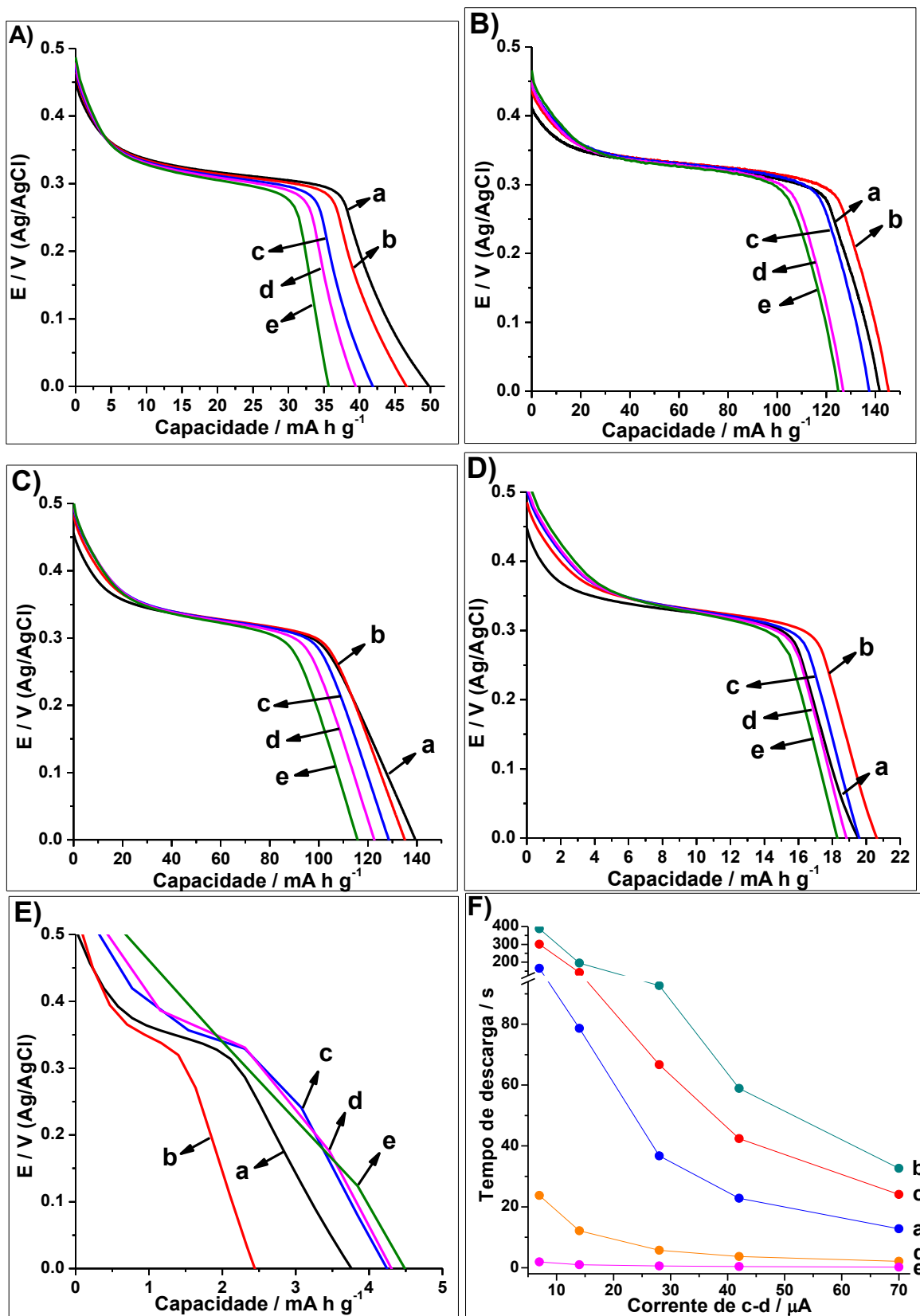


FIGURA 86. Curvas de descarga (A-E) utilizando correntes de carga-descarga de 0,82 (a), 1,65 (b), 3,29 (c), 4,94 (d) e 8,24 A g^{-1} (e). (F) Tempo de descarga em função da corrente de carga-descarga. Os gráficos e curvas (A e a), (B e b), (C e c), (D e d) e (E e e) são referentes aos filmes de Ni(OH)_2 , rGONi(OH)_2-4 , rGONi(OH)_2-3 , rGONi(OH)_2-2 e rGONi(OH)_2-1 , respectivamente. As medidas foram realizadas em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a construção desses gráficos o eixo tempo foi convertido para capacidade, a qual é a carga que o material armazena por unidade de massa. Os valores de capacidade foram calculados pela equação (12), descrita na introdução, sendo utilizada apenas a massa de Ni(OH)_2 em cada filme. Para a determinação da massa de Ni(OH)_2 em cada eletrodo foram depositadas 4 camadas de filme sobre ITO com área de $7,5 \text{ cm}^2$, sendo esse pesado antes e após o processo de deposição dos filmes. Esse experimento foi feito em duplicata para dois nanocompósitos, levando a uma massa de $8,5 \pm 0,7 \mu\text{g cm}^{-2}$ por camada de filme sobre o eletrodo. Em seguida, a massa de Ni(OH)_2 no filme foi calculada utilizando a porcentagem de Ni(OH)_2 obtida pelo TG. Verifica-se para todos os materiais um perfil típico de bateria com um platô de potencial na faixa de 0,4 a 0,3 V, o qual está relacionado com o processo de redução das espécies de NiOOH gerados no processo de carga (não apresentado), seguido de uma íngreme diminuição de potencial. Nota-se também que com o aumento da corrente utilizada há uma pequena diminuição no valor de capacidade, o que de modo geral ocorre para baterias, porém com uma intensidade muito maior. Já os nanocompósitos **rGONi(OH)₂-2** e **rGONi(OH)₂-1** não seguem exatamente essa tendência, o que pode ser consequência da exposição de partículas com a ciclagem do eletrodo, como observado na voltametria cíclica. Com relação à contribuição do rGO para o armazenamento de cargas nos nanocompósitos, ela é muita baixa, sendo que o filme de **rGO** apresentou um tempo de descarga de 2 s a $7 \mu\text{A}$, muito menor que o tempo do nanocompósito **rGONi(OH)₂-4** (388 s a $7 \mu\text{A}$), como pode se verificado na Figura 86F. Comparando-se a resposta de todos os materiais, verifica-se que, da mesma forma que nas aplicações anteriores, os nanocompósitos **rGONi(OH)₂-4** e **rGONi(OH)₂-3** apresentaram os melhores desempenhos, o que é devido ao menor tamanho de partícula e a presença de menores aglomerados de Ni(OH)_2 , quando comparados com a amostra controle de **Ni(OH)₂**, e a menor quantidade de aglomerados de rGO, quando comparados com os outros nanocompósitos.

Os valores de energia específica (E) e potência específica (P) desses materiais foram calculados com base nas equações (16) e (17), respectivamente. Os resultados desses materiais e de trabalhos da literatura envolvendo nanopartículas de Ni(OH)_2 e nanocompósitos do mesmo com materiais carbonáceos aplicados em meio alcalino encontram-se na FIGURA 87. Nota-se que o **rGONi(OH)₂-3** e

rGONi(OH)₂-4 levaram aos maiores valores de energia específica, o que é devido à maior capacidade dos mesmos. Comparando o desempenho desses nanocompósitos com outros trabalhos da literatura, verifica-se que esses apresentam resultados superiores a muitos trabalhos, uma vez que exibem altos valores de energia associados a altos valores de potência. A possibilidade de se obter altos valores de potência sem haver uma diminuição significativa dos valores de energia é um excelente resultado dos materiais desenvolvidos nesse trabalho. Essa característica demonstra um elevado potencial desses materiais para aplicações em dispositivos que necessitem de um curto tempo de resposta.

Os resultados da literatura utilizados para comparação foram de nanopartículas de Ni(OH)₂, nanocompósitos de carvão ativado-NiO-Ni(OH)₂, nanocompósitos de rGO-NiO-Ni(OH)₂, nanocompósitos de MWCNT-NiO-Ni(OH)₂, nanocompósitos de SWCNT-NiO-Ni(OH)₂, nanocompósitos de rGO-Ni(OH)₂ e Ni(OH)₂ substituído com alumínio.

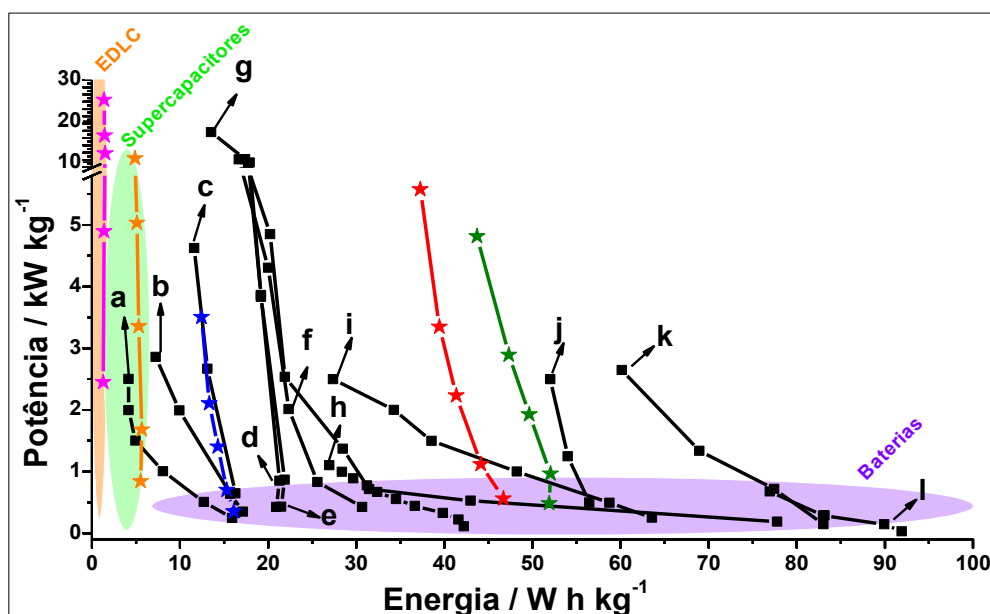


FIGURA 87. Gráfico de potência em função da energia do **rGONi(OH)₂-1** (★), **rGONi(OH)₂-2** (★), **rGONi(OH)₂-3** (★), **rGONi(OH)₂-4** (★) e **Ni(OH)₂** (★), e de trabalhos da literatura de nanopartículas de Ni(OH)₂ (a,^[77] j,^[176] l),^[50] nanocompósitos de carvão ativado-NiO-Ni(OH)₂ (b),^[177] rGO-NiO-Ni(OH)₂ (c),^[177] MWCNT-NiO-Ni(OH)₂ (d),^[177] SWCNT-NiO-Ni(OH)₂ (e),^[177] rGO-Ni(OH)₂ (f,^[178] g,^[75] i,^[77] k),^[74] e Ni(OH)₂ substituído com alumínio (h)^[179] em diferentes correntes aplicadas. Também estão graficadas regiões das respostas esperadas para EDLC, supercapacitores e baterias.

A estabilidade da resposta de capacidade frente a 2000 ciclos utilizando uma corrente de 8,24 A g⁻¹ (70 μA) também foi avaliada para todos os nanocompósitos e para o branco de **Ni(OH)₂**, com exceção do **rGONi(OH)₂-1**, uma vez que ele não

apresentou o platô relativo a redução do NiOOH nessa taxa de descarga (FIGURA 88). Nota-se que, com exceção do nanocompósito **rGONi(OH)₂-2**, os outros nanomateriais exibiram uma pequena queda nos valores de capacidade, levando a 62, 73 e 66 % do valor inicial para o **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂**, respectivamente, após os 2000 ciclos de carga-descarga. Essa diminuição de resposta pode ter ocorrido devido a mudanças estruturais nas nanopartículas de Ni(OH)₂ ou crescimento de partícula, o que levaria a uma diminuição dos sítios ativos das mesmas após o excessivo número de ciclos de oxirredução. Mesmo após os 2000 ciclos de carga-descarga, o filme de **rGONi(OH)₂-4** continua sendo o material de melhor desempenho. A diminuição da resposta de materiais baseados em Ni(OH)₂ após uma exaustiva ciclagem de carga-descarga é comum, sendo verificada para nanocompósitos β -Ni(OH)₂/grafeno e β -Ni(OH)₂ (77 e 55 %, respectivamente, após 2000 ciclos a 23,1 A g⁻¹),^[180] α -Ni(OH)₂/grafeno e α -Ni(OH)₂ (81 e 16 %, respectivamente, após 500 ciclos a 3 A g⁻¹),^[91] α -Ni(OH)₂/MWCNT e α -Ni(OH)₂ (63 e 15,5 %, respectivamente, após 1000 ciclos a 5 A g⁻¹),^[181] entre outros. Com relação ao aumento no valor de capacidade para o **rGONi(OH)₂-2** com a ciclagem (200 % do valor inicial), esse fenômeno confirma a exposição contínua das nanopartículas de Ni(OH)₂ com a ciclagem do eletrodo. Esse aumento de resposta levou a uma capacidade (28 mA h g⁻¹) superior à do branco de **Ni(OH)₂** (22 mA h g⁻¹).

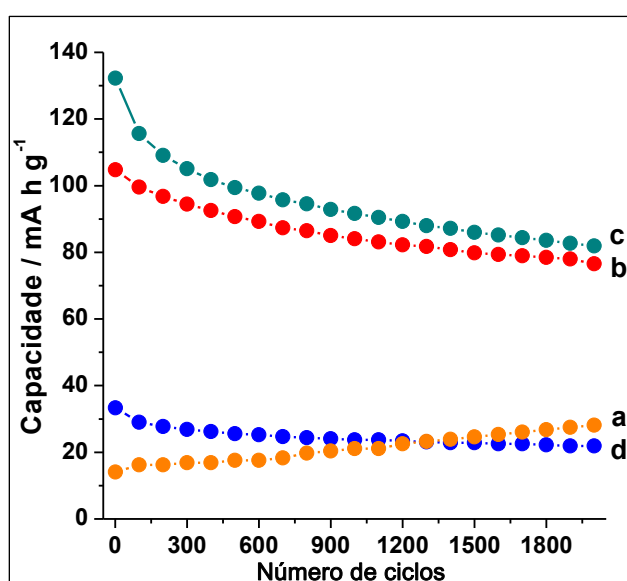


FIGURA 88. Capacidade em função do número de ciclos utilizando corrente de carga-descarga de 8,24 A g⁻¹ para os filmes de **rGONi(OH)₂-2** (a), **rGONi(OH)₂-3** (b), **rGONi(OH)₂-4** (c) e **Ni(OH)₂** (d). Foram empregados 2000 ciclos de carga-descarga em meio de NaOH 1 mol L⁻¹.

Visando compreender essa mudança na resposta dos filmes de **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂** após os 2000 ciclos de carga-descarga, esses foram avaliados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), onde os voltamogramas cíclicos e os espectros de EIS dos filmes antes e após os 2000 ciclos de carga-descarga estão apresentados nas FIGURAS 89 e 90, respectivamente.

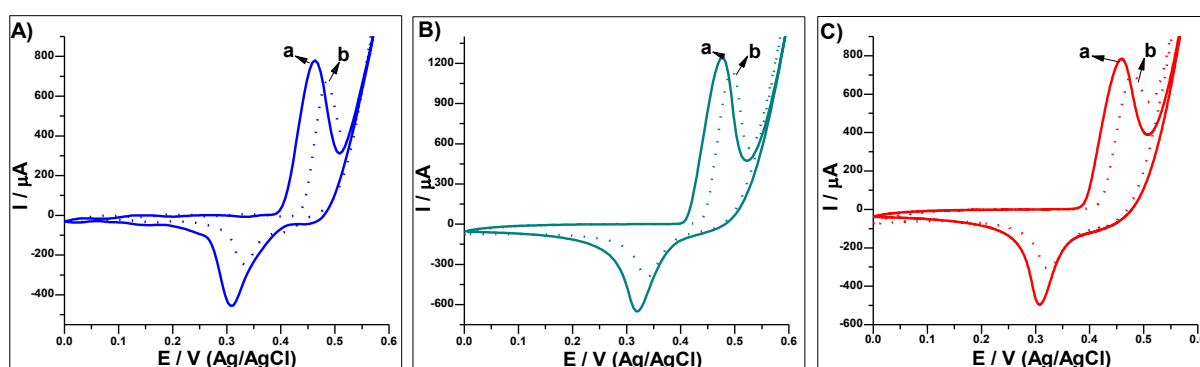


FIGURA 89. Voltamogramas cíclicos dos filmes de **Ni(OH)₂** (A), **rGONi(OH)₂-4** (B) e **rGONi(OH)₂-3** (C) após 150 ciclos voltamétricos (a) e após 2000 ciclos de carga-descarga (b). Os voltamogramas foram registrados a 50 mV s^{-1} em meio de NaOH 1 mol L^{-1} .

Nota-se na FIGURA 89 que todos os filmes exibiram uma diminuição na intensidade de corrente de pico, bem como um deslocamento dos picos para maiores valores de potencial, indicando uma diminuição na quantidade de sítios ativos e uma mudança na morfologia e/ou estrutura das nanopartículas de $Ni(OH)_2$.

Com relação aos espectros de EIS, verifica-se a presença de um semicírculo na região de alta frequência para todos os filmes antes dos 2000 ciclos de carga-descarga (FIGURA 90A), o qual é claramente visto na FIGURA 90B. Esse perfil é típico de processos faradaicos e nesse caso está relacionado com a oxidação do $Ni(OH)_2$ a $NiOOH$, onde o raio do semicírculo é proporcional à resistência de transferência de carga desse processo. Esses dados foram ajustados utilizando o circuito equivalente presente na FIGURA 90B, sendo esse o mesmo que o utilizado para os nanocompósitos NiG-NMP e NiG-THF. Os valores de R_{tc} encontrados para os filmes finos de **rGONi(OH)₂-4**, **rGONi(OH)₂-3** e **Ni(OH)₂** antes dos 2000 ciclos de carga-descarga foram semelhantes (28, 30 e 23 Ω , respectivamente). Entretanto, após esses ciclos de carga-descarga consecutivos houve uma mudança drástica de perfil, indicando um aumento significativo dos valores de R_{tc} para todos os filmes, corroborando os dados de voltametria cíclica, uma vez que mudanças na morfologia

e/ou estrutura cristalina das nanopartículas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ afetam a resistência de transferência de carga do processo redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$.

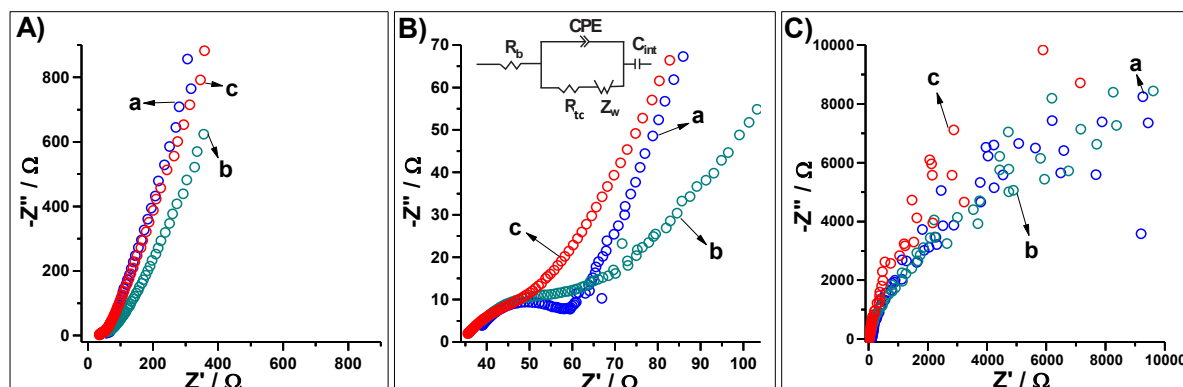


FIGURA 90. Espectros de EIS dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a), $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-4}$ (b) e $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-3}$ (c) após 150 ciclos voltamétricos (A e B) e após 2000 ciclos de carga-descarga (C). O detalhe em (B) representa o circuito equivalente utilizado. Todas as medidas foram realizadas utilizando um potencial de 0,39 V, na faixa de frequência de 10^4 a 10^{-1} Hz, com amplitude de potencial de 10 mV e em meio de NaOH 1 mol L^{-1} .

Para obter informações estruturais, os filmes finos de $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-4}$, $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-3}$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foram analisados por DRX com acessório de baixo ângulo antes e após os 2000 ciclos de carga-descarga (FIGURA 91).

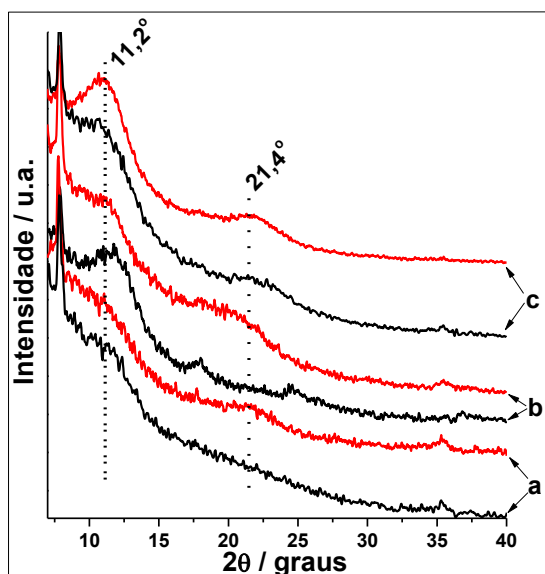


FIGURA 91. DRX dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a), $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-4}$ (b) e $\text{rGONi}(\text{OH})_2\text{-3}$ (c) após 150 ciclos voltamétricos (—) e após 2000 ciclos de carga-descarga (—).

Nota-se um perfil semelhante antes e após os ciclos de carga-descarga, com um pico em aproximadamente $11,2^\circ$ referente à estrutura $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Entretanto, os filmes após a ciclagem de carga-descarga exibem um pico largo e de baixa

intensidade em $21,4^\circ$, o qual poderia estar relacionado à estrutura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ mal cristalizada, uma vez que o pico do $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ aparece em 19° .^[47] Dessa forma, a ausência de mudanças estruturais significativas indicam que o crescimento das partículas de Ni(OH)_2 após os 2000 ciclos de carga-descarga pode ser o responsável pela pequena queda no desempenho dos materiais e pelo aumento na R_{tc} .

A influência do número de camadas do filme **rGONi(OH)₂-4** na resposta de carga-descarga foi avaliada, uma vez que um maior número de camadas poderia ser utilizado com o intuito de se armazenar uma maior quantidade de energia. Para tal, ao filme de **rGONi(OH)₂-4** com uma camada foram aplicados 150 ciclos voltamétricos, seguidos de 3 ciclos de carga-descarga a $70\ \mu\text{A}$. Após avaliado, outra camada foi depositada sobre esse filme e, posteriormente, esse foi ciclado da mesma forma que o filme com uma camada. Esse procedimento foi realizado mais duas vezes, totalizando um filme com quatro camadas. Nas FIGURAS 92A-E estão apresentadas imagens fotográficas do filme **rGONi(OH)₂-4** variando-se o número de camadas, onde se verifica que o aumento no número de camadas produziu filmes mais escuros, como esperado, e, conseqüentemente, acarretando em uma diminuição na sua transmitância, como pode ser observado na FIGURA 92F.

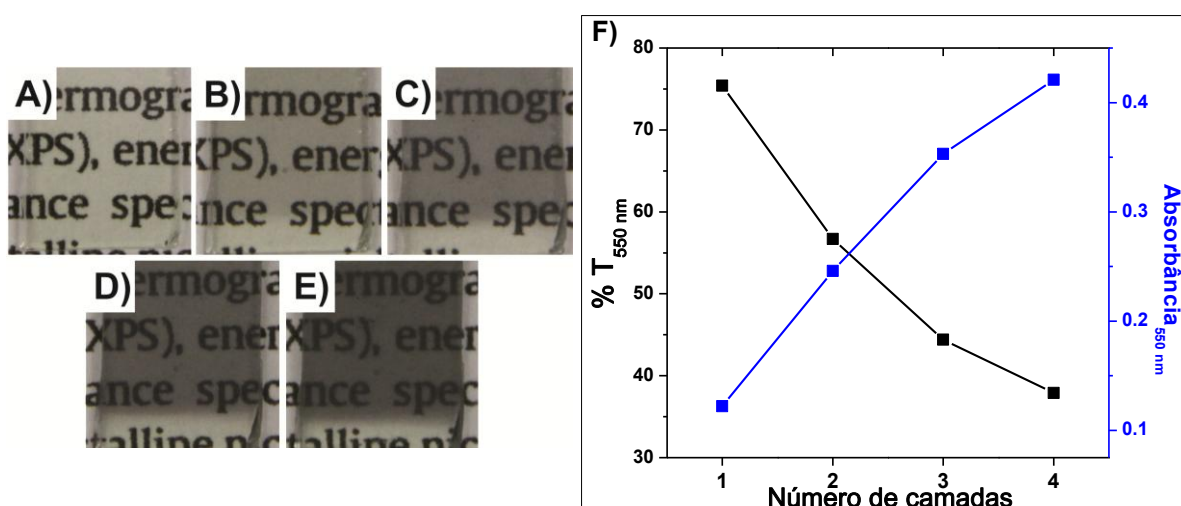


FIGURA 92. Imagens fotográficas do ITO limpo (A) e dos filmes de **rGONi(OH)₂-4** com uma (B), duas (C), três (D) e quatro camadas (E). Transmitância e absorbância em 550 nm em função do número de camadas (F) do filme de **rGONi(OH)₂-4**.

Na FIGURA 93A estão os últimos voltamogramas cíclicos obtidos para o filme de **rGONi(OH)₂-4** com uma, duas, três e quatro camadas. Nota-se que o aumento no número de camadas leva a picos de corrente mais intensos e largos,

indicando uma maior carga em ambos os processos de oxirredução. Analisando esses voltamogramas cíclicos com maior profundidade, nota-se que o filme com duas camadas exibe um maior ΔE (268 mV) do que o filme com uma camada (177 mV). Já no filme com três camadas o pico anódico não chega a se definir na faixa de potencial utilizada. Essa diminuição na reversibilidade do sistema pode ser consequência de um impedimento ao acesso das camadas mais internas do filme, bem como a formação de um filme espesso com baixa condutividade, prejudicando a transferência eletrônica. Com quatro camadas o pico catódico mostra-se deformado e o pico anódico apresenta uma baixa corrente, a qual poderia ser oriunda apenas da quarta camada. Os valores de tempo de descarga e capacidade utilizando uma corrente de 70 μA estão graficados na FIGURA 93B. Observa-se que a deposição da segunda camada levou a um aumento proporcional do tempo de descarga, fazendo com que a carga armazenada no filme com duas camadas seja o dobro da armazenada no filme com uma camada e mantendo constante o valor de capacidade. Para o filme com 3 camadas houve um aumento no tempo de descarga, porém não proporcional, levando a uma queda no valor de capacidade, e o filme com quatro camadas apresentou um aumento insignificante no tempo de descarga, diminuindo ainda mais a capacidade do filme. Dessa forma, a utilização de um filme com três camadas ainda seria vantajosa para aplicação em armazenamento de energia.

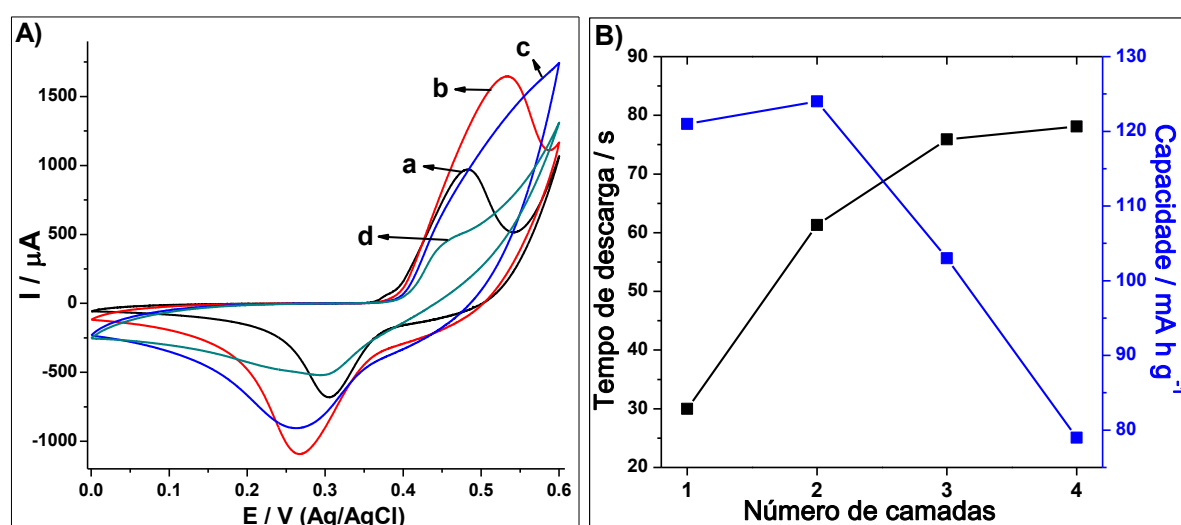
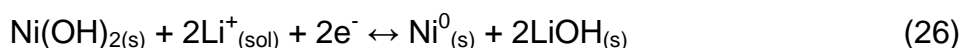


FIGURA 93. 150^{os} voltamogramas cíclicos (A) do filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ com uma (a), duas (b), três (c) e quatro camadas (d). Tempo de descarga e capacidade (B) do filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ com várias camadas.

Alguns trabalhos recentes na literatura reportam o uso de Ni(OH)_2 aplicado em baterias de íon Li.^[49, 182] O uso desse material para essa finalidade tem recebido pouco interesse nos últimos anos, pois acreditava-se que a presença de hidroxilas poderia prejudicar a aplicação, levando a reação paralelas, sendo frequentemente utilizado o NiO para esse fim. Segundo Zhu et al.,^[49] o processo de intercalação de lítio pode ser descrito de acordo com a reação (26):



Além desse processo, ocorre também a formação de uma interface de eletrólito sólido (SEI - *solid electrolyte interface*) na superfície do eletrodo, a qual consiste de várias espécies de Li, tais como Li_2CO_3 , RCO_2Li , entre outros.^[183] Sendo assim, a potencialidade do filme de **rGONi(OH)₂-4** para a aplicação em bateria de íon Li foi avaliada por meio de voltametria cíclica em solução de LiClO_4 em carbonato de propileno a 1 mV s^{-1} e o segundo ciclo está apresentado na FIGURA 94. Observa-se a presença de dois picos anódicos e dois picos catódicos no voltamograma, relacionados à formação/decomposição da SEI (-0,408 e 1,640 V, respectivamente) e intercalação/desintercalação dos íons Li (-0,062 e 1,374 V, respectivamente). Esse voltamograma indica a possibilidade de uso do filme fino de **rGONi(OH)₂-4** em baterias de íon Li.

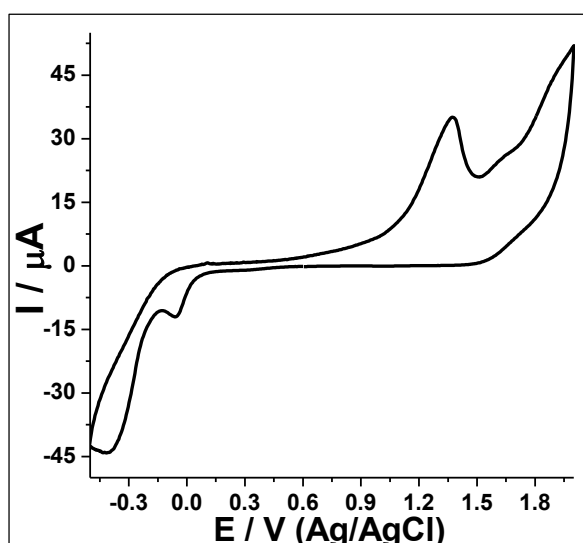


FIGURA 94. 2º voltamograma do filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução de LiClO_4 1 mol L^{-1} em carbonato de propileno a 1 mV s^{-1} .

4.8 CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ASSIMÉTRICOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Como o filme fino de **rGONi(OH)₂-4** foi o que apresentou maiores valores de energia e potência, ele foi utilizado para a construção de um dispositivo assimétrico de armazenamento de energia, também denominado de dispositivo híbrido.^[2] Diferentemente de dispositivos simétricos, os assimétricos são constituídos por eletrodos que apresentam comportamentos diferentes como, por exemplo, os arranjos bateria/capacitor e bateria/supercapacitor. Esse tipo de arranjo é interessante, pois o material com comportamento de bateria propicia uma alta energia, enquanto o capacitor ou supercapacitor possibilita uma alta potência.^[2] Nesse trabalho o dispositivo será composto do filme de **rGONi(OH)₂-4** como cátodo, uma vez que no processo de descarga o NiOOH será reduzido, e o ânodo será um filme de carbono ativado (CA). A escolha do CA se deve à sua elevada área superficial, podendo alcançar $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e seu baixo custo.^[184] Nas FIGURAS 95A e 95B estão apresentados o DRX e o espectro Raman do CA, respectivamente.

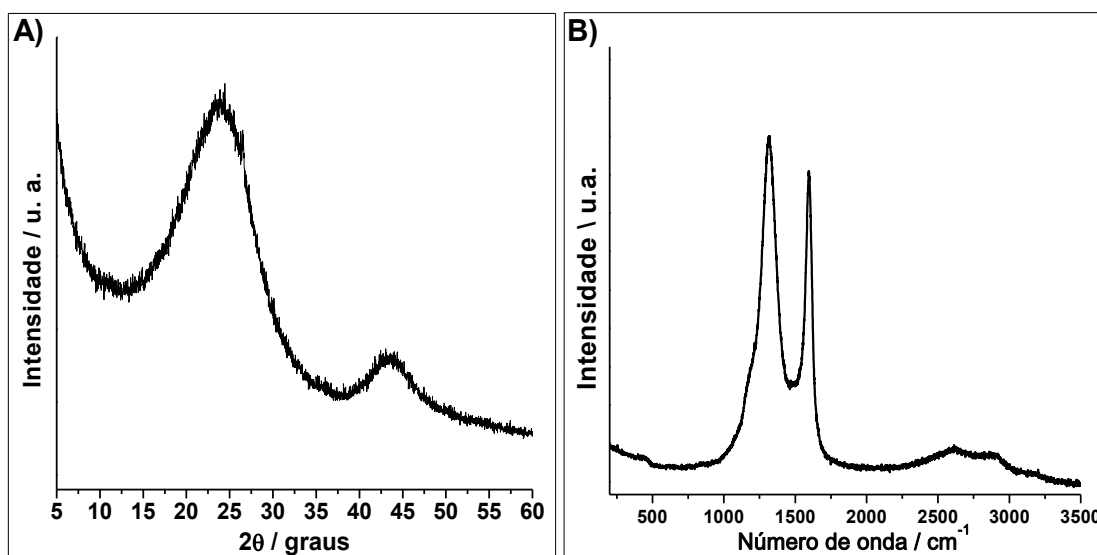


FIGURA 95. DRX (A) e espectro Raman (B) do CA. O espectro Raman foi adquirido utilizando um laser de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

Observa-se na FIGURA 95A a presença de dois picos em $24,3^\circ$ e $43,7^\circ$, onde o primeiro pico é atribuído aos planos (002), $d_{002} = 0,366 \text{ nm}$, e o segundo se trata de uma sobreposição dos picos atribuídos aos planos (100) e (101), que

normalmente ocorre para materiais com baixo grau de grafitação.^[185] A presença de picos largos também indica o baixo grau de grafitação do material. O espectro Raman (FIGURA 95B) mostra a presença de uma grande quantidade de defeitos no CA, o que é evidenciado pela intensa banda D.^[186]

As curvas de TG e DTG do CA estão apresentadas na FIGURA 96A.

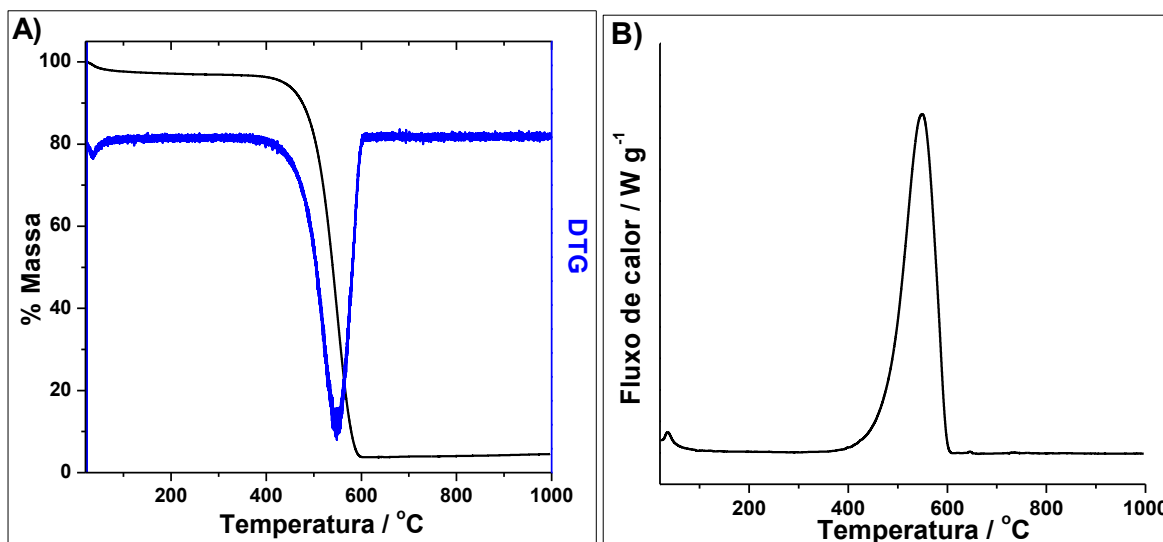


FIGURA 96. Curvas de TG/DTG (A) e DSC (B) do CA. A análise foi realizada em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Nota-se a completa oxidação do carbono, apresentando temperatura de oxidação de $549\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a presença de uma pequena quantidade de impurezas (3,8 %). Essa oxidação do material levou a um pico exotérmico em $549\text{ }^{\circ}\text{C}$, como pode ser observado na curva de DSC na FIGURA 96B.

O filme de CA também foi preparado utilizando a rota de sistema bifásico, porém, foi utilizado ultrassom de ponta para a sua dispersão em tolueno. Na FIGURA 97 está uma imagem fotográfica do filme obtido com 10 mg de material, onde nota-se um filme com uma baixa transmitância.

Esse filme foi analisado por perfilometria e apresentou-se bastante espesso ($2,5 \pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$), justificando a baixa transmitância do mesmo. O emprego de um filme espesso como ânodo se faz necessário, pois, como o CA não exibe uma elevada energia e o seu uso em um dispositivo assimétrico deve levar a uma carga armazenada semelhante a que o filme de **rGONi(OH)₂-4** armazena, uma maior quantidade de CA propicia uma maior quantidade de cargas armazenadas nesse eletrodo.

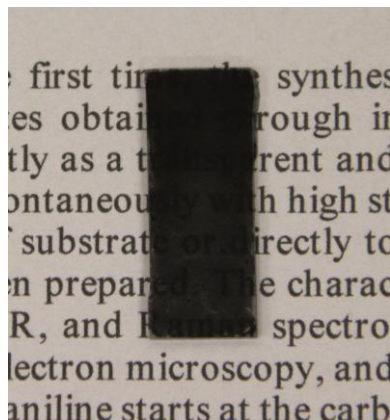


FIGURA 97. Imagem fotográfica do filme de CA sobre ITO.

A morfologia do filme de CA foi avaliada por MEV (FIGURA 98). Nota-se que esse filme é constituído de partículas sem forma definida e com uma ampla faixa de distribuição de tamanho (0,1 a 27 μm).

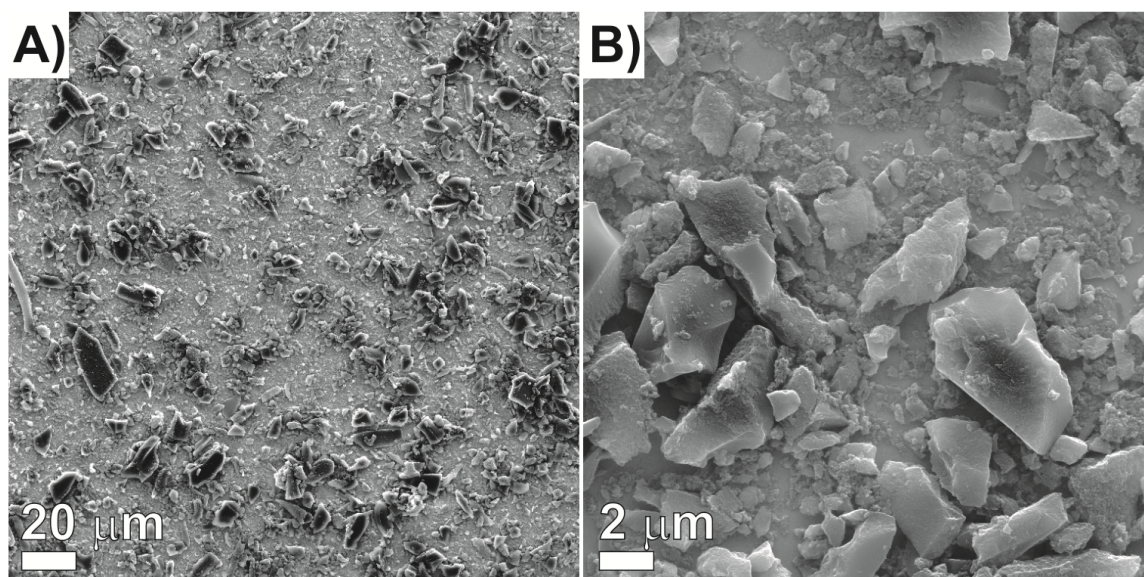


FIGURA 98. Imagens de MEV do filme de CA utilizando 10 mg de material. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

O filme de CA foi caracterizado por voltametria cíclica em meio de NaOH 1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹, preparado com 1 mg de material. Esse filme foi o escolhido para caracterização em solução, pois os filmes preparados com maiores massas de CA apresentaram uma baixa aderência sobre ITO ao serem imersos em solução. Na FIGURA 99 estão os voltamogramas cíclicos dos filmes de CA e rGONi(OH)₂-4. Nota-se que o filme de CA apresenta um perfil capacitivo sem picos de corrente, como esperado. O filme de CA foi ciclado na faixa de 0 a -0,6 V, pois seu

funcionamento no dispositivo assimétrico será em potencial negativo. Verifica-se também uma carga muito menor para esse filme, do que a presente no voltamograma do filme de **rGONi(OH)₂-4**, demonstrando a necessidade da maior quantidade de CA para a construção do dispositivo.

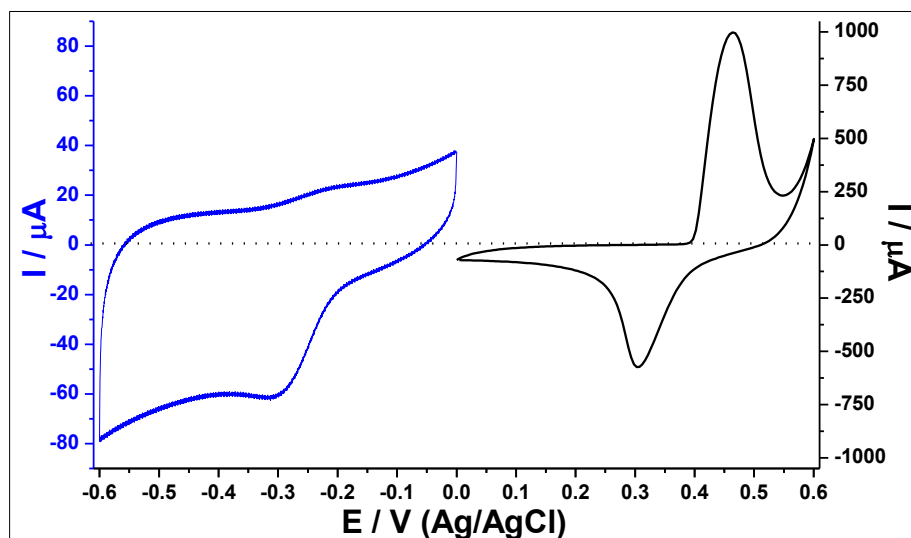


FIGURA 99. Voltamogramas cíclicos dos filmes de CA (—) e **rGONi(OH)₂-4** (—) a 50 mV s⁻¹ em NaOH 1 mol L⁻¹.

Para a construção do dispositivo assimétrico foi utilizado um quadro de polidimetilsiloxano (PDMS) para confinar o eletrólito (NaOH 1 mol L⁻¹) entre os eletrodos. Nas FIGURAS 100A e 100B estão uma fotografia do dispositivo e uma ilustração do mesmo, respectivamente.

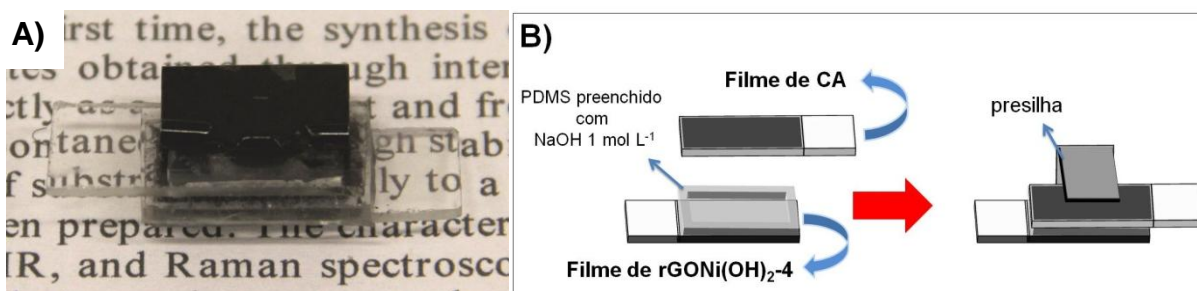


FIGURA 100. Foto (A) e ilustração (B) do dispositivo assimétrico **rGONi(OH)₂-4/CA**.

Após sua construção, esse dispositivo foi ciclado 30 vezes a 5 mV s⁻¹ de 0 a 0,8 V. Foi utilizada uma baixa velocidade de varredura para evitar a formação de bolhas nos eletrodos. Nas caracterizações eletroquímicas o filme de **rGONi(OH)₂-4** será o eletrodo de trabalho, enquanto o filme de CA será o eletrodo de referência e

contra-eletrodo. Na FIGURA 101A estão os voltamogramas cíclicos obtidos para o dispositivo.

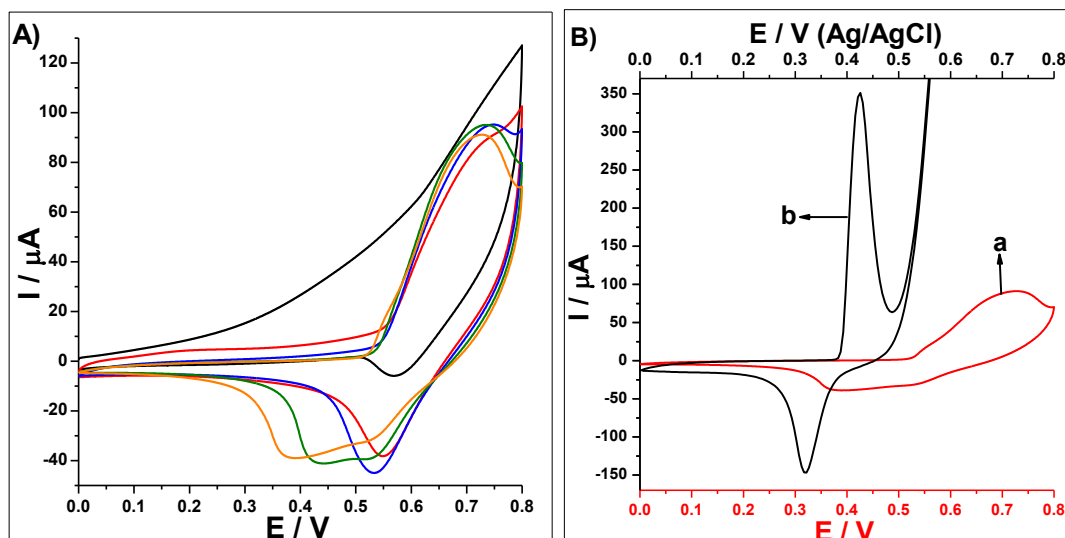


FIGURA 101. Voltamogramas cíclicos (A) do dispositivo **rGONi(OH)₂-4/CA** a 5 mV s^{-1} . Comparação (B) do 30º ciclo do dispositivo (a) e do voltamograma do **rGONi(OH)₂-4** em solução (b), ambos a 5 mV s^{-1} em meio de NaOH 1 mol L^{-1} . Em (A) estão apresentados o 1º (—), 5º (—), 10º (—), 20º (—) e 30º ciclo (—).

Nota-se claramente a presença do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, indicando a possibilidade do uso do filme de CA como ânodo. Verifica-se também que, conforme o dispositivo é ciclado, há uma maior definição do pico anódico e alargamento do pico catódico, indicando uma ativação dos eletrodos. Uma comparação do 30º ciclo do dispositivo com o voltamograma do filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução a 5 mV s^{-1} com sistema de três eletrodos é feita na FIGURA 101B. Nota-se que, como esperado, o voltamograma do dispositivo apresenta menores intensidades de corrente. Verifica-se também que o dispositivo exibe maior valor de ΔE (264 mV) do que o filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução (106 mV). Esses dados indicam um comportamento menos reversível para o dispositivo, o que é consequência do uso do filme de CA como eletrodo de referência e contra-eletrodo.

Após os 30 ciclos voltamétricos foram aplicados 10 ciclos de carga-descarga no dispositivo utilizando uma corrente de $7 \mu\text{A}$ também para a ativação do mesmo. Nas FIGURAS 102A e 102B estão apresentadas as curvas de carga-descarga e o tempo de descarga em função do número de ciclos, respectivamente. Nota-se que os sucessivos ciclos levaram a um aumento no tempo de descarga, o qual não atinge estabilidade mesmo com 10 ciclos aplicados (FIGURA 102B).

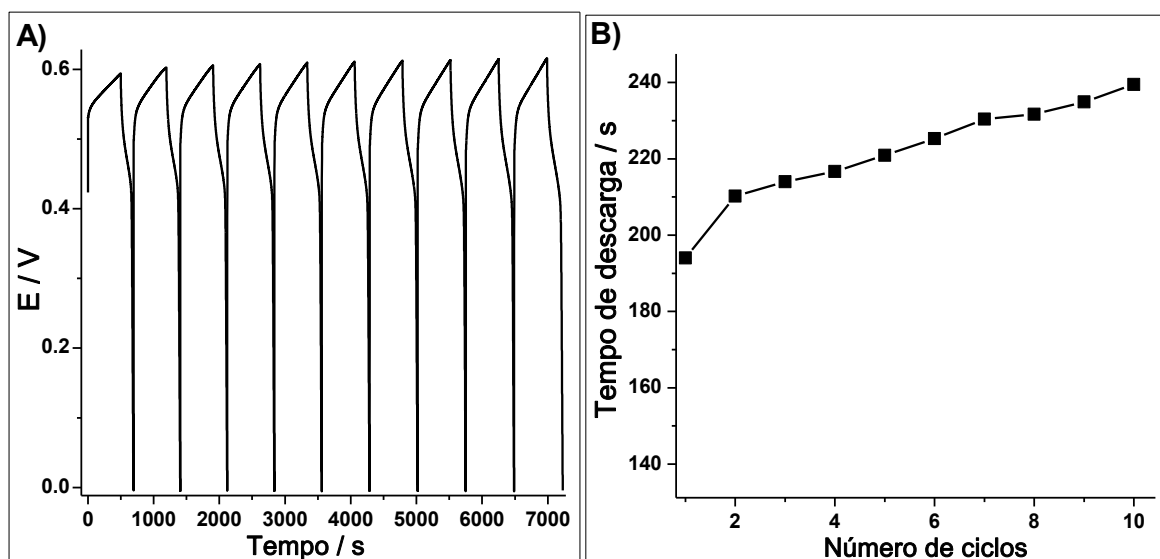


FIGURA 102. Curvas de carga-descarga (A) e tempo de descarga (B) para o dispositivo $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/CA}$ utilizando corrente de $7 \mu\text{A}$ e em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Após os 10 ciclos com corrente de $7 \mu\text{A}$, foram realizados 3 ciclos utilizando correntes na faixa de 14 a $280 \mu\text{A}$ e o terceiro ciclo obtido para cada corrente estão na FIGURA 103A.

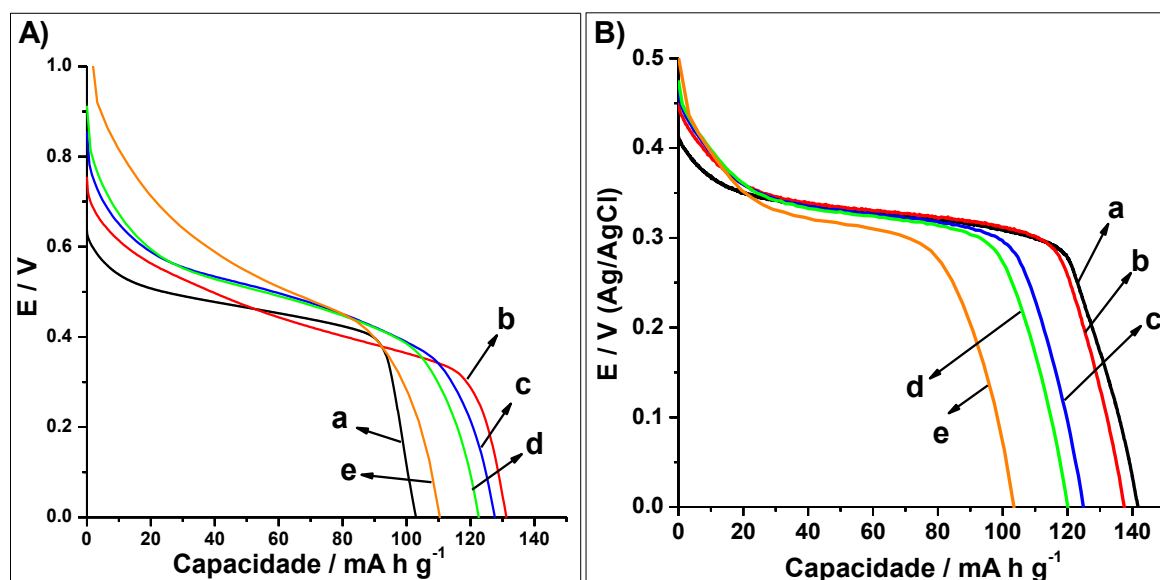


FIGURA 103. Curvas de descarga para o dispositivo $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/CA}$ (A) e para o filme $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ em solução com sistema de 3 eletrodos (B) utilizando as correntes de 7 (a), 28 (b), 70 (c), 105 (d) e $280 \mu\text{A}$ (e), em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o cálculo de capacidade do dispositivo foi utilizada apenas a massa de Ni(OH)_2 no filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$. Verifica-se um perfil semelhante ao exibido pelo filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ em solução com sistema de três eletrodos, com valores de capacidade muito próximos (FIGURA 103B). Entretanto, os valores de capacidade

não seguem uma tendência de diminuição com o aumento da corrente de carga-descarga como a que ocorre no filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução. Esses valores de capacidade demonstram a viabilidade do uso do filme de CA como ânodo na construção do dispositivo.

Um dispositivo com o filme de **rGONi(OH)₂-4** e um ITO limpo também foi avaliado. Na FIGURA 104A e 104B estão apresentados o 30º voltamograma obtido a 5 mV s^{-1} e a curva de descarga com corrente igual a $7 \mu\text{A}$, respectivamente.

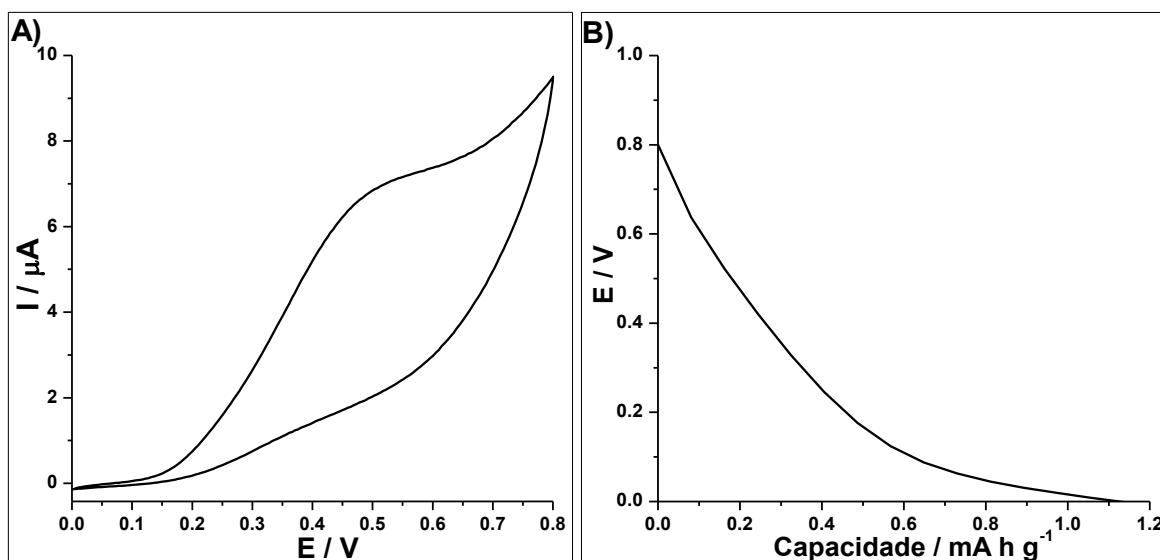


FIGURA 104. 30º ciclo voltamétrico a 5 mV s^{-1} (A) e curva de descarga a $7 \mu\text{A}$ (B) para o dispositivo **rGONi(OH)₂-4**/ITO, em meio de NaOH 1 mol L^{-1} .

Nota-se que a ausência do CA levou a um perfil voltamétrico sem a presença do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ (FIGURA 104A) e de descarga sem o platô referente à redução do NiOOH e com uma baixa capacidade (FIGURA 104B). Esses resultados demonstram a importância do filme de CA no ânodo.

Como a quantidade de CA no eletrodo afeta a resposta do dispositivo, foram construídos dispositivos com filmes de CA partindo de 2 mg de material (CA/2mg) e filmes com 2 camadas do filme de CA, partindo de 10 mg de material (CA/2cam-10mg). O filme de CA preparado com 2 mg apresentou falhas e levou a uma espessura de $1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Já o filme com 2 camadas de CA mostrou-se contínuo, porém não foi possível avaliar sua espessura, pois não apresentou uma boa aderência no substrato para a realização das medidas de perfilometria mesmo com a deposição de Cr sobre ele. Na FIGURA 105A e 105B estão apresentados os 30ºs voltamogramas cíclicos e as correntes de pico anódico em função do número de

ciclos para os dispositivos construídos com os diferentes filmes de CA, respectivamente. Nota-se que quanto maior a quantidade de CA no eletrodo, maiores são as intensidades de correntes do processo faradaico, onde o filme de CA/2cam/10mg levou a uma corrente de pico anódico igual a 110 μA . Verifica-se também que o filme com menor quantidade de CA além de produzir menores intensidades de corrente, gerou um pico anódico deslocado para maiores potenciais, prejudicando o processo redox do $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

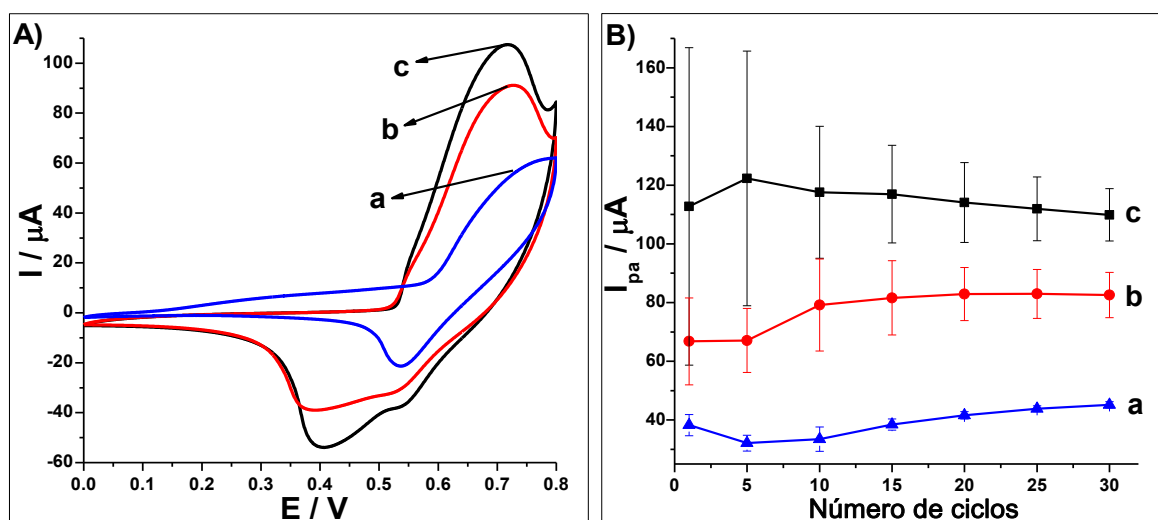


FIGURA 105. 30^{os} voltamogramas cíclicos (A) e corrente de pico anódico em função do número de ciclos (B) para os dispositivos construídos com os filmes CA/2mg (a), CA/1cam/10mg (b) e CA/2cam/10mg (c). As voltametrias foram feitas a 5 mV s^{-1} e em meio de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Esses dispositivos, em seguida, foram avaliados por medidas de carga-descarga, onde primeiramente foram aplicados 10 ciclos com corrente de 7 μA e, posteriormente, 3 ciclos com correntes entre 14 e 280 μA . Os valores de capacidade em função da corrente de carga-descarga para os três dispositivos e para o filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução com sistema de três eletrodos estão graficados na FIGURA 106A. Assim como observado para os voltamogramas cíclicos, nota-se que quanto maior a quantidade de CA no filme, maior a resposta do dispositivo. Entretanto, verifica-se que os menores valores de corrente de carga-descarga levaram às menores capacidades. Esse fenômeno poderia estar relacionado com o fato de que quanto menor a corrente utilizada, maior o tempo de carga-descarga. Como a corrente capacitiva diminui mais rapidamente que a corrente faradaica, isso poderia prejudicar o processo redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. Comparando os valores de capacidade dos dispositivos com maiores quantidade de CA com o filme de

rGONi(OH)₂-4 em solução, nota-se valores semelhantes, porém os dispositivos não apresentam a mesma queda de resposta para maiores correntes de carga-descarga que o filme de **rGONi(OH)₂-4**.

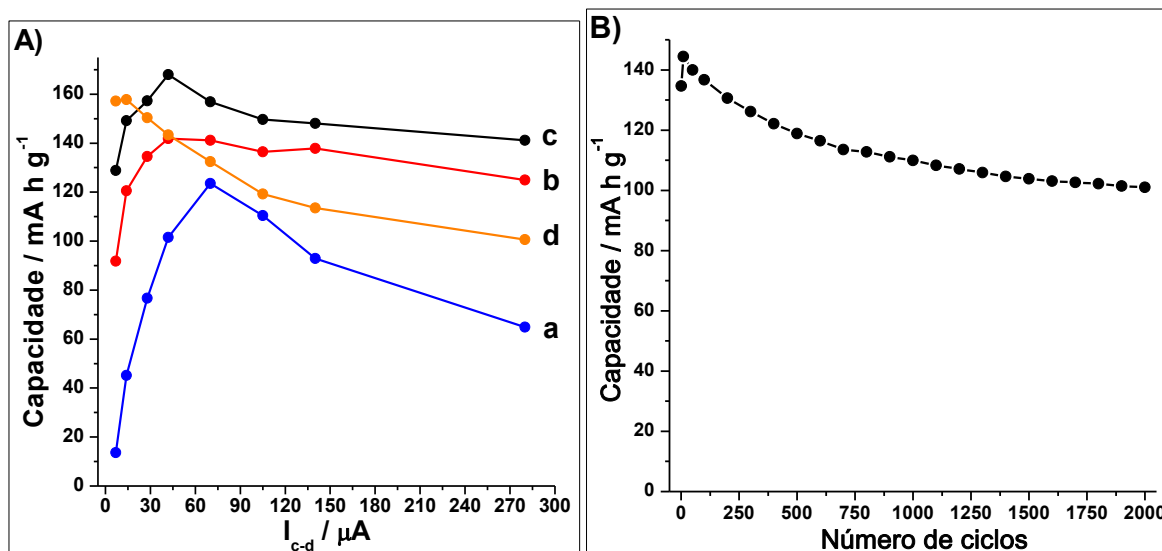


FIGURA 106. Capacidade em função da corrente de carga-descarga (A) dos dispositivos construídos com os filme de CA/2mg (a), CA/1cam/10mg (b) e CA/2cam/10mg (c), e do filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução com sistema de três eletrodos. Capacidade em função do número de ciclos (B) para o dispositivo com filme de CA/2cam/10mg utilizando uma corrente de 70 μA . Todas as medidas foram executadas em meio de NaOH 1 mol L⁻¹.

A estabilidade do dispositivo preparado com o filme de CA/2cam/10mg foi avaliada aplicando 2000 ciclos de carga-descarga com corrente de 70 μA (FIGURA 106B). Nota-se que, assim como ocorre para o filme de **rGONi(OH)₂-4** em solução com sistema de três eletrodos, há uma diminuição da capacidade com a ciclagem do dispositivo, levando a uma capacidade de 75 % do valor inicial.

Com o propósito de demonstrar o dispositivo em funcionamento, quatro dispositivos construídos com o filme de CA/2cam/10mg foram conectados em série, carregados e conectados a um LED. Observa-se claramente na FIGURA 107A que esse arranjo possibilitou acender o LED. O uso dos dispositivos conectados em série se faz necessário para se obter um maior potencial de descarga (~2 V) capaz de acender o LED (FIGURA 107B), uma vez que apenas um dispositivo gera um potencial em torno de 0,5 V.

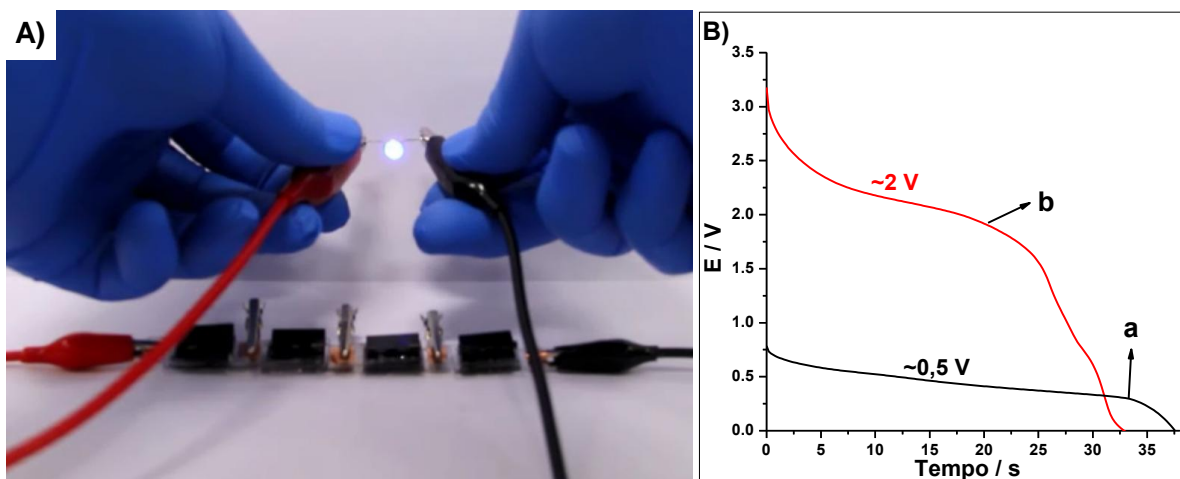


FIGURA 107. Imagem fotográfica dos 4 dispositivos conectados em série acendendo um LED (A). Curva de descarga (B) de um dispositivo (a) e 4 dispositivos conectados em série (b), utilizando uma corrente de 70 μA . As análises foram feitas em meio de NaOH 1 mol L⁻¹.

Verificada a potencialidade do dispositivo assimétrico $\text{rGONi(OH)}_2/\text{CA}$ no armazenamento de energia, avaliamos a possibilidade de substituição do eletrodo de ITO e o uso de um substrato flexível. Recentemente o GQM-UFPR desenvolveu um trabalho sobre a substituição do ITO por filmes de alótropos de carbono visando aplicações eletroquímicas, onde foram preparados filmes de SWCNT, MWCNT e rGO pelo sistema bifásico, os quais foram depositados em substratos de vidro e politereftalato de etileno (PET).^[12] A substituição do ITO tem sido o foco de diversos trabalhos, pois, apesar de exibir uma alta transmitância na região da luz visível (90 % em 550 nm) e uma baixa resistência de folha (entre 20 e 100 $\Omega \square^{-1}$), ele apresenta desvantagens, devido à sua alta fragilidade (impedindo o seu uso em dispositivos flexíveis) e o seu alto custo (devido à escassez e alto custo do elemento índio que equivale a 75 % da composição do ITO).^[12] O filme que apresentou a menor resistência de folha ($1,7 \pm 0,3 \text{ k}\Omega \square^{-1}$) e melhor desempenho eletroquímico na avaliação da reversibilidade do processo redox ferro/ferricianeto foi o de SWCNT sobre PET.

Dessa forma, filmes finos de SWCNT foram preparados pelo sistema bifásico e depositados sobre PET (SWCNT/PET). Esses filmes apresentaram uma resistência de folha de $1,3 \pm 0,2 \text{ k}\Omega \square^{-1}$ e uma transmitância de 37,1 % em 550 nm. Em seguida, foi depositado um filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ sobre o SWCNT/PET ($\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/SWCNT/PET}$). Nas FIGURAS 108A, 108B e 108C estão imagens fotográficas do PET, SWCNT/PET e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/SWCNT/PET}$, respectivamente. Nota-se a obtenção de filmes com uma boa homogeneidade e que a deposição do

filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ sobre o SWCNT/PET acarretou em uma diminuição na transmitância (23,3 % em 550 nm).

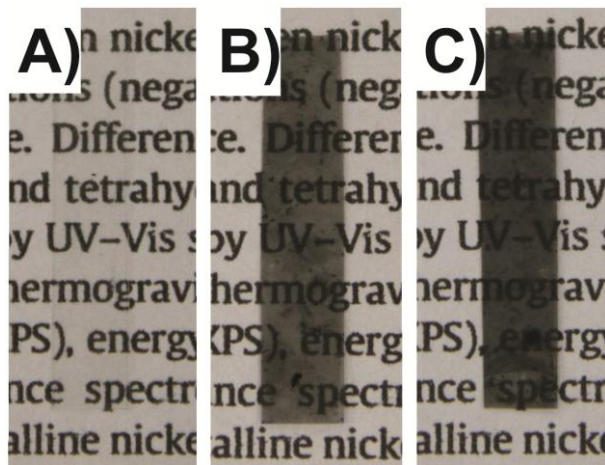


FIGURA 108. Imagens fotográficas do PET (A), SWCNT/PET (B) e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/SWCNT/PET}$ (C).

A avaliação da morfologia desses filmes foi feita por MEV e nas FIGURAS 109 e 110 estão as imagens dos filmes do SWCNT/PET e $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/SWCNT/PET}$, respectivamente.

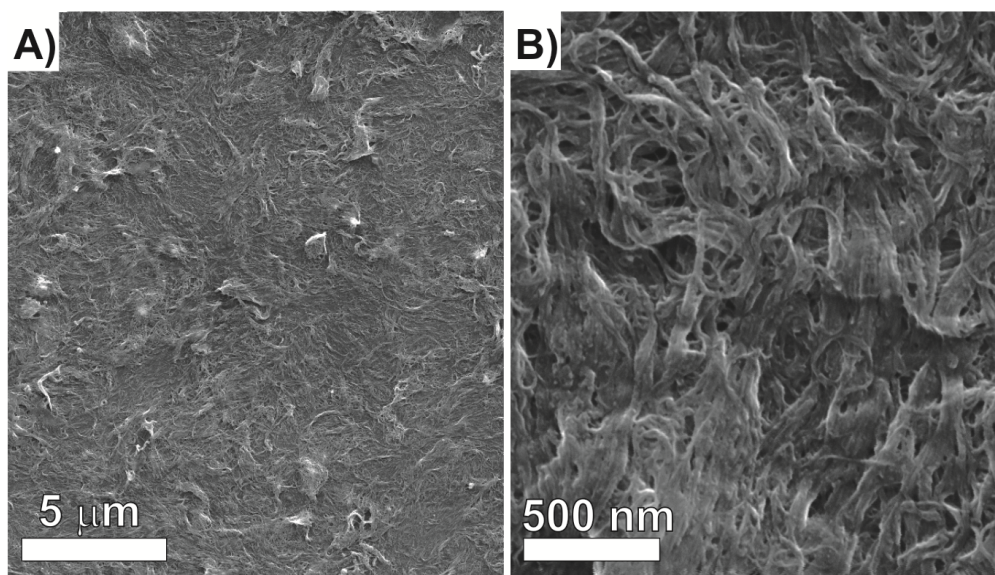


FIGURA 109. Imagens de MEV do filme de SWCNT sobre PET. As imagens foram registradas com voltagem de 10 kV.

Nota-se que o filme de SWCNT não apresenta falhas e é constituído por feixes de nanotubos (FIGURA 109). O filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ depositado sobre o SWCNT/PET mostrou-se contínuo, não sendo possível observar o filme de SWCNT

sob ele. Verifica-se também a presença de aglomerados de nanopartículas de Ni(OH)_2 em todo o filme (FIGURA 110), como também foi observado no filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ sobre ITO (FIGURA 72).

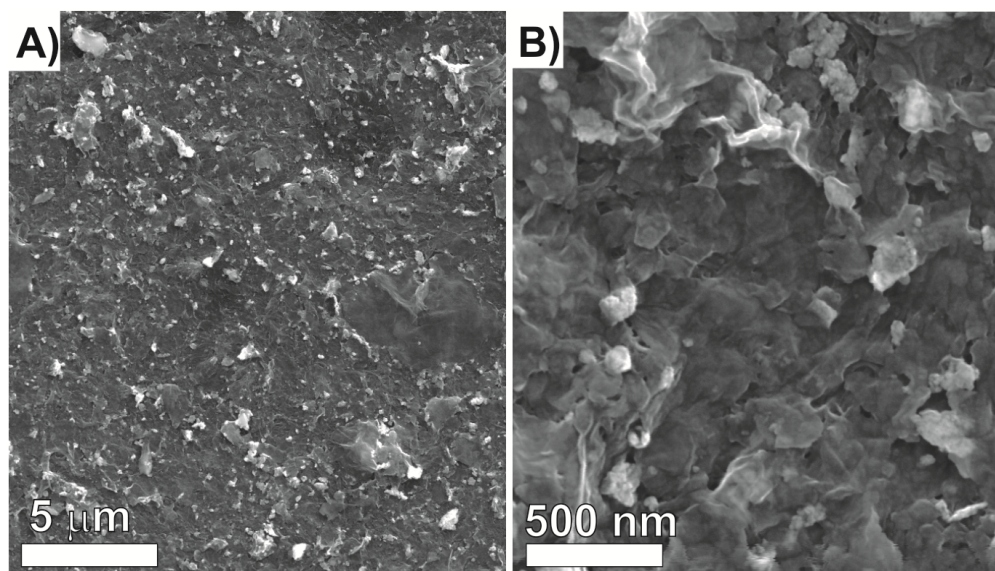


FIGURA 110. Imagens de MEV do filme de $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4}$ sobre o SWCNT/PET. Foi utilizada uma voltagem de 10 kV.

Antes da construção dos dispositivos, esses filmes foram caracterizados eletroquimicamente em solução de NaOH 1 mol L^{-1} com sistema de três eletrodos. Para isso, três dimensões de filme $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/SWCNT/PET}$ foram analisadas: $2,5 \times 0,5$, $1,5 \times 0,5$ e $1 \times 0,5 \text{ cm}$. Esses filmes foram analisados por voltametria cíclica, sendo aplicados 30 ciclos a 10 mV s^{-1} e uma faixa de potencial de 0 a $0,7 \text{ V}$. As áreas dos eletrodos submersas foram de $0,5 \text{ cm}^2$, para os filmes com dimensões de $2,5 \times 0,5$ e $1,5 \times 0,5 \text{ cm}$, e $0,25 \text{ cm}^2$, para o filme de $1 \times 0,5 \text{ cm}$. As dimensões do eletrodo foram avaliadas, pois como o filme de SWCNT/PET apresenta uma resistência de folha maior do que a do ITO, uma grande extensão do filme pode prejudicar a resposta do eletrodo. Os 30^{os} voltamogramas cíclicos obtidos para os 3 filmes, bem como para o SWCNT/PET estão na FIGURA 111A. Nota-se que realmente as dimensões do eletrodo influenciam a resposta do par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, onde o filme de $1 \times 0,5 \text{ cm}$, com $0,5 \text{ cm}$ submerso, produziu as maiores intensidades de corrente normalizada pela área de filme submerso. Observa-se também que o filme de SWCNT/PET não apresentou nenhuma resposta além da evolução de O_2 acima de $0,6 \text{ V}$. Comparando o voltamograma do filme

rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET de dimensões 1 x 0,5 cm com o do filme de **rGONi(OH)₂-4/ITO** (FIGURA 111B), verifica-se que o filme de **rGONi(OH)₂-4** sobre SWCNT/PET produziu a um perfil voltamétrico distorcido e com menores intensidades de corrente, o que provavelmente é decorrente da maior resistência de folha do filme de SWCNT/PET em comparação com o eletrodo de ITO.

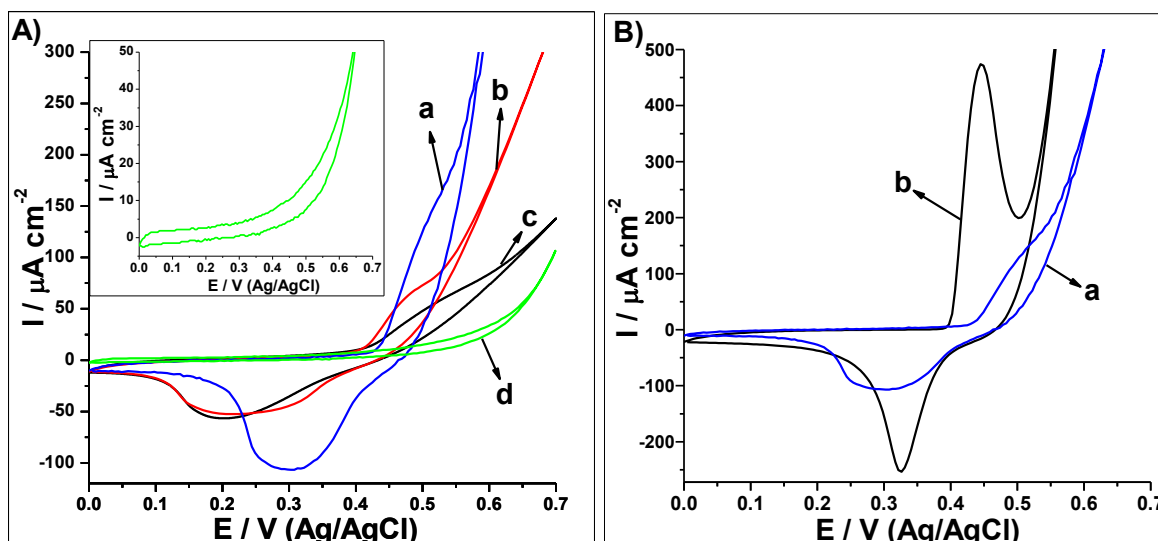


FIGURA 111. 30^{os} voltamogramas cíclicos (A) dos filmes **rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET** com dimensões de 1 x 0,5 (a), 1,5 x 0,5 (b) e 2,5 x 0,5 cm (c) e do filme **SWCNT/PET** 1 x 0,5 cm (d). Voltamogramas cíclicos (B) dos filmes **rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET** 1 x 0,5 cm (a) e **rGONi(OH)₂-4/ITO** (b). Os filmes de **rGONi(OH)₂-4/SWCNT/PET** 1,5 x 0,5 e 2,5 x 0,5 cm tiveram uma área imersa em solução de 0,5 cm², enquanto o filme de 1 x 0,5 cm foi imerso 0,25 cm². Os valores de corrente foram normalizados pela área de filme em solução. Todos os voltamogramas cíclicos foram obtidos a 10 mV s⁻¹ e em meio de NaOH 1 mol L⁻¹.

Esses filmes com diferentes dimensões foram avaliados por medidas de carga-descarga após as medidas de voltametria cíclica, sendo aplicados 10 ciclos com corrente de 7 μA e, posteriormente, 3 ciclos a 70 μA . As curvas de descarga obtidas encontram-se na FIGURA 112, bem como as curvas de descarga do filme **rGONi(OH)₂-4/ITO**. Assim como observado nas medidas de voltametria cíclica, o filme de 1 x 0,5 cm foi o que apresentou as maiores respostas, sendo essa cerca de 63 e 53 % da resposta exibida pelo filme de **rGONi(OH)₂-4/ITO** nas correntes de 7 e 70 μA , respectivamente. Verifica-se também que, assim como para o filme de **rGONi(OH)₂-4/ITO**, o aumento da corrente de carga-descarga levou a uma diminuição da capacidade do eletrodo.

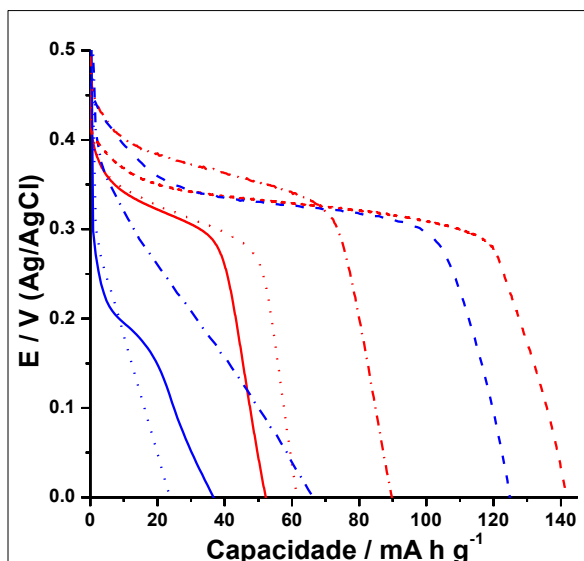


FIGURA 112. Curvas de descarga dos filmes $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/SWCNT/PET}$ com dimensões de 1 x 0,5 (---), 1,5 x 0,5 (.....) e 2,5 x 0,5 cm (—) e do filme $\text{rGONi(OH)}_2\text{-4/ITO}$ (----) utilizando correntes de carga-descarga de 7 (—) e 70 μA (---).

Para a construção do dispositivo, o filme de CA também foi depositado sobre o SWCNT/PET, pois quando depositado diretamente sobre PET apresentou uma alta resistência de folha, acima do mensurável pelo equipamento. Como verificado que a extensão de filme influencia na resposta do eletrodo, construímos um dispositivo com dimensões diferentes do dispositivo utilizando ITO, de modo que as conexões elétricas com o potenciostato fossem feitas na dimensão de menor comprimento. Na FIGURA 113A e 113B estão apresentadas uma imagem fotográfica do dispositivo e uma ilustração do mesmo, respectivamente. Diferentemente do dispositivo preparado com ITO, o dispositivo em PET foi vedado com PDMS, não sendo observados vazamentos após o processo de cura.

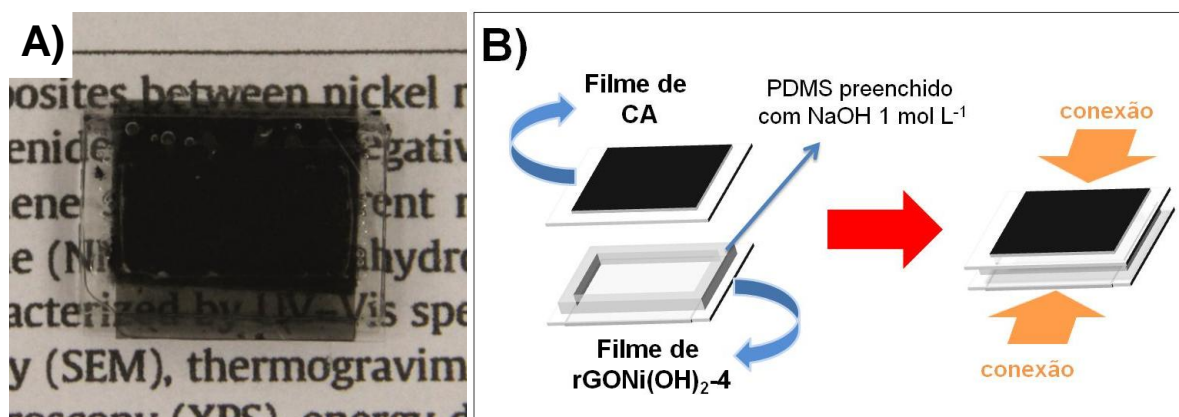


FIGURA 113. Imagem fotográfica (A) e ilustração (B) do dispositivo utilizando PET.

O dispositivo em PET foi então ciclado 30 vezes a 5 mV s^{-1} , porém numa faixa de potencial maior que o dispositivo com ITO (0 a 1 V). Observa-se no 30º voltamograma (FIGURA 114A) a ausência de um pico anódico definido e um pico catódico de baixa intensidade quando comparado com o dispositivo preparado em ITO (utilizando filme de CA/2cam/10mg). Essa menor eletroatividade e reversibilidade do dispositivo em PET provavelmente é consequência da maior resistência de folha do filme SWCNT/PET que a do ITO. Após os ciclos voltamétricos, o dispositivo foi avaliado por medidas de carga-descarga, sendo aplicados 10 ciclos com corrente de $7 \mu\text{A}$. Nota-se na curva de descarga a presença do platô atribuído a redução do NiOOH (FIGURA 114B), demonstrando que obtivemos sucesso na substituição do ITO pelo filme de SWCNT/PET para a construção do dispositivo de armazenamento de energia. O valor de capacidade desse dispositivo foi cerca de 25 % do obtido para o dispositivo construído com ITO. Esse menor desempenho do dispositivo preparado com o filme de SWCNT/PET mostra que ele deve ser aprimorado. Uma proposta para melhorar seu desempenho é a deposição de pequenas faixas metálicas sobre o PET, as quais atuariam como contatos elétricos, e sobre essas depositar o filme de SWCNT.

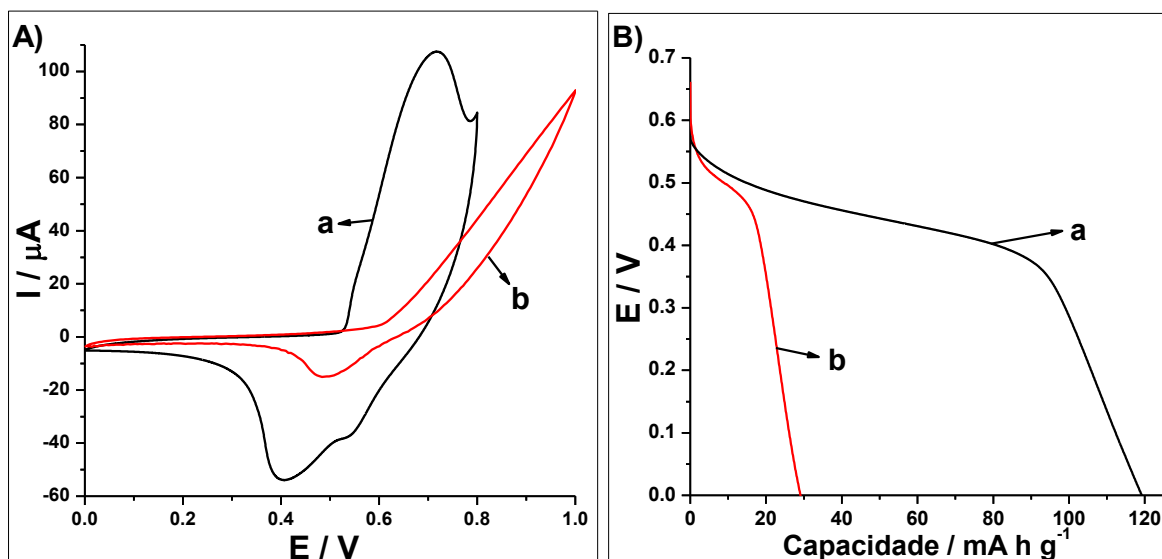


FIGURA 114. (A) 30^{os} voltamogramas cíclicos a 5 mV s^{-1} e (B) curva de descarga a $7 \mu\text{A}$ para os dispositivos preparados sobre ITO (a) e PET (b). Essas medidas foram executadas em meio de NaOH 1 mol L^{-1} .

Outra característica que torna esse dispositivo preparado com PET ainda mais atraente é o seu caráter flexível, como pode ser observado na fotografia

presente na FIGURA 115. Essa característica é muito interessante para as tecnologias atuais, como por exemplo no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis.



FIGURA 115. Imagem fotográfica do dispositivo construído em PET.

Esse conjunto de resultados demonstram que o dispositivo assimétrico construído com filmes do nanocompósito **rGONi(OH)₂-4** e de CA, utilizando filmes de SWCNT depositados sobre PET como eletrodos condutores, apresentam uma grande perspectiva de aplicação no armazenamento de energia.

5 CONCLUSÕES

O uso de soluções de grafeneto em diferentes solventes como agente redutor para os íons Ni^{2+} mostrou-se efetivo para a obtenção de nanocompósitos envolvendo grafeno e níquel metálico. Em ambos os solventes, as folhas de grafeno apresentaram-se decoradas com nanopartículas cristalinas de níquel, com uma distribuição de tamanho relativamente estreita centrada em torno de 5 nm. Entretanto a redução dos íons Ni^{2+} foi mais eficaz no sistema com THF, o que pode ser devido à formação de uma espécie Ni^{2+} -NMP estável, uma vez que o NMP tem um maior caráter coordenante que o THF. As amostras foram depositadas sobre substratos de ITO e caracterizadas eletroquimicamente em meio alcalino, onde todos os nanocompósitos demonstraram o par redox $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$. As amostras produzidas em NMP exibiram um sinal voltamétrico mais intenso e definido. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foi utilizada para a caracterização dos materiais, mostrando uma menor resistência de transferência de carga na oxidação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para os nanocompósitos do que para os eletrodos modificados somente com $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, onde esse efeito foi mais intenso para os nanocompósitos preparados em NMP.

Através de variações na temperatura e no tempo de síntese na oxidação do grafite pelo método Hummers, foram preparadas amostras de Gr-O com diferentes graus de oxidação. O uso do método poliol mostrou-se viável para a redução das dispersões de GO, onde o solvente etileno glicol atua como agente redutor em conjunto com a elevada temperatura. Entretanto houve a remanescência de grupamentos funcionais em todas as amostras.

O uso do método poliol também propiciou a preparação de nanocompósitos envolvendo rGO e níquel metálico ou hidróxido de níquel, dependendo da temperatura de síntese. A temperatura de 198 °C favorece a formação de aldeídos a partir do etileno glicol, os quais são os responsáveis pela redução dos íons metálicos. Já a 190 °C o processo de hidrólise dos íons acetato é favorecido, gerando OH^- , as quais levaram a formação do $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Para os nanocompósitos do tipo rGO/Ni, maiores proporções de níquel acarretaram em uma aglomeração/coalescimento das nanopartículas metálicas, produzindo macropartículas de Ni_{cfc} . Já para os nanocompósitos do tipo rGO/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a presença do GO influenciou

diretamente nas características do Ni(OH)_2 , onde as nanopartículas de Ni(OH)_2 apresentaram um menor tamanho e maior espaçamento interlamelar que o verificado no branco de Ni(OH)_2 .

Os nanocompósitos rGO/Ni e rGO/ Ni(OH)_2 foram processados com sucesso na forma de filmes finos utilizando uma modificação na metodologia de síntese interfacial desenvolvida no GQM-UFPR. Os filmes preparados com os nanocompósitos rGO/Ni apresentaram uma baixa conversão do níquel metálico a Ni(OH)_2 , o que pode ser oriundo do grande tamanho de partícula. Já os nanocompósitos rGO/ Ni(OH)_2 apresentaram altos valores de corrente. O processo de ciclagem desses materiais diminuiu o espaçamento interlamelar das nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, bem como propiciou uma maior exposição das nanopartículas de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, as quais estavam recobertas pelas folhas de rGO, principalmente para os nanocompósitos com menores proporções de Ni(OH)_2 . Esses nanocompósitos foram estudados em três diferentes aplicações: como eletrodos para bateria alcalina, em dispositivos eletrocromicos e como sensores eletroquímicos, demonstrando seu caráter multifuncional. Em todas as aplicações, os nanocompósitos com maiores proporções Ni/grafeno apresentaram melhores respostas que a amostra controle de Ni(OH)_2 , o que foi atribuído como consequência de fatores como menor tamanho de partícula, melhor distribuição das partículas no filme e presença do rGO nos nanocompósitos. Comparados com resultados de nanomateriais encontrados na literatura, os filmes finos do nanocompósitos desenvolvidos nesse trabalho mostraram ótimos desempenhos, os quais foram consequência das características comentadas anteriormente e da obtenção de filmes finos (< 200 nm) com a presença da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Essas características permitem um melhor acesso aos sítios eletroativos do material. Apesar dos bons resultados verificados para as três aplicações avaliadas, os excelentes resultados obtidos para o uso dos filmes finos dos nanocompósitos na área de baterias alcalinas foram os mais expressivos.

Dispositivos assimétricos de armazenamento de energia foram construídos com uma das amostras rGO/ Ni(OH)_2 e com filmes de CA sobre diferentes substratos (ITO/vidro e SWCNT/PET). A resposta do dispositivo foi dependente da presença do CA e da espessura do filme, onde o filme mais espesso gerou maiores valores de capacidade, uma vez que propicia um maior armazenamento de cargas. O uso de substratos flexíveis (SWCNT/PET) como eletrodo conferiu ao dispositivo

flexibilidade, o que é muito interessante na área de dispositivos eletrônicos flexíveis. Apesar da menor resposta, esse dispositivo pode ser otimizado e demonstrou grande potencialidade para aplicação em armazenamento de energia.

Finalizando, este trabalho apresentou algumas alternativas inovadoras na preparação e processamento de materiais multifuncionais entre grafeno e nanopartículas de níquel ou Ni(OH)_2 , com grande potencialidade de aplicação. Os resultados obtidos abrem um grande leque de possibilidades no aprimoramento de algumas características visando aplicações específicas, através do controle da relação estrutura/propriedades desses materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p.1469-1479, 2007.
- [2] DUBAL, D. P., AYYAD, O., RUIZ, V., GOMEZ-ROMERO, P., Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p.1777-1790, 2015.
- [3] WELCH, C., COMPTON, R., The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, p.601-619, 2006.
- [4] VIDOTTI, M., TORRESI, R., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: Um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Química Nova**, v. 33, p.2176-2186, 2010.
- [5] CAI, G.-F., TU, J.-P., ZHANG, J., MAI, Y.-J., LU, Y., GU, C.-D., WANG, X.-L., An efficient route to a porous NiO/reduced graphene oxide hybrid film with highly improved electrochromic properties. **Nanoscale**, v. 4, p.5724-5730, 2012.
- [6] QUINTANILHA, R. C., ROCHA, I., VICHESSI, R. B., LUCHT, E., NAIDEK, K., WINNISCHOFER, H., VIDOTTI, M., Eletrocromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho. **Química Nova**, v. 37, p.677-688, 2014.
- [7] ZARBIN, A. J. G., OLIVEIRA, M. M., Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, p.1533-1539, 2013.
- [8] ZHU, J., CHEN, S., ZHOU, H., WANG, X., Fabrication of a low defect density graphene-nickel hydroxide nanosheet hybrid with enhanced electrochemical performance. **Nano Research**, v. 5, p.11-19, 2012.
- [9] RASTGAR, S., SHAHROKHIAN, S., Nickel hydroxide nanoparticles-reduced graphene oxide nanosheets film: Layer-by-layer electrochemical preparation, characterization and rifampicin sensory application. **Talanta**, v. 119, p.156-163, 2014.
- [10] LEE, J. W., AHN, T., SOUNDARARAJAN, D., KO, J. M., KIM, J.-D., Non-aqueous approach to the preparation of reduced graphene oxide/[small alpha]-Ni(OH)₂ hybrid composites and their high capacitance behavior. **Chemical Communications**, v. 47, p.6305-6307, 2011.

- [11] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., ITO-free and flexible organic photovoltaic device based on high transparent and conductive polyaniline/carbon nanotube thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p.1490-1499, 2013.
- [12] SOUZA, V. H. R., HUSMANN, S., NEIVA, E. G. C., LISBOA, F. S., LOPES, L. C., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v., 2015.
- [13] MEHL, H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid–liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 438, p.29-38, 2015.
- [14] SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p.34-42, 2014.
- [15] NEIVA, E. G. C., OLIVEIRA, M. M., MARCOLINO JR, L. H., ZARBIN, A. J. G., Nickel nanoparticles with hcp structure: preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v., 2015 (*aceito*).
- [16] WU, X., XING, W., ZHANG, L., ZHUO, S., ZHOU, J., WANG, G., QIAO, S., Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor. **Powder Technology**, v. 224, p.162-167, 2012.
- [17] WINNISCHOFER, H., ROCHA, T. C. R., NUNES, W. C., SOCOLOVSKY, L. M., KNOBEL, M., ZANCHET, D., Chemical Synthesis and Structural Characterization of Highly Disordered Ni Colloidal Nanoparticles. **Acs Nano**, v. 2, p.1313-1319, 2008.
- [18] LI, P.-Z., AIJAZ, A., XU, Q., Highly Dispersed Surfactant-Free Nickel Nanoparticles and Their Remarkable Catalytic Activity in the Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Generation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.6753-6756, 2012.
- [19] JIANG, Z., XIE, J., JIANG, D., WEI, X., CHEN, M., Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction. **CrystEngComm**, v. 15, p.560-569, 2013.

- [20] PAN, Y., JIA, R., ZHAO, J., LIANG, J., LIU, Y., LIU, C., Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 316, p.276-285, 2014.
- [21] ELURI, R., PAUL, B., Microwave assisted greener synthesis of nickel nanoparticles using sodium hypophosphite. **Materials Letters**, v. 76, p.36-39, 2012.
- [22] BAI, L., YUAN, F., TANG, Q., Synthesis of nickel nanoparticles with uniform size via a modified hydrazine reduction route. **Materials Letters**, v. 62, p.2267-2270, 2008.
- [23] ABU-MUCH, R., GEDANKEN, A., Sonochemical Synthesis under a Magnetic Field: Fabrication of Nickel and Cobalt Particles and Variation of Their Physical Properties. **Chemistry – A European Journal**, v. 14, p.10115-10122, 2008.
- [24] ZACH, M. P., PENNER, R. M., Nanocrystalline Nickel Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 12, p.878-883, 2000.
- [25] FIEVET, F. L., J.P.; FIGLARZ, M., Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Materials Research Society Bulletin**, v. 14, p.29, 1989.
- [26] SUN, Y., YIN, Y., MAYERS, B.T., HERRICKS, T., XIA, Y., Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, p.4736, 2002.
- [27] COUTO, G. G., KLEIN, J. J., SCHREINER, W. H., MOSCA, D. H., DE OLIVEIRA, A. J. A., ZARBIN, A. J. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p.461-468, 2007.
- [28] COUTO, G. G., ZARBIN, A. J. G., Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono, **Dissertação de Mestrado**, 2006.
- [29] NEIVA, E. G. C., BERGAMINI, M. F., OLIVEIRA, M. M., MARCOLINO JR, L. H., ZARBIN, A. J. G., PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p.574-581, 2014.
- [30] GARCÍA, A., NIETO, A., VILA, M., VALLET-REGÍ, M., Easy synthesis of ordered mesoporous carbon containing nickel nanoparticles by a low temperature hydrothermal method. **Carbon**, v. 51, p.410-418, 2013.

- [31] MARY, A. P. R., SANDEEP, C. S. S., NARAYANAN, T. N., PHILIP, R., MOLONEY, P., AJAYAN, P. M., ANANTHARAMAN, M. R., Nonlinear and magneto-optical transmission studies on magnetic nanofluids of non-interacting metallic nickel nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 22, p.375702, 2011.
- [32] PASCU, O., CAICEDO, J. M., FONTCUBERTA, J., HERRANZ, G., ROIG, A., Magneto-Optical Characterization of Colloidal Dispersions. Application to Nickel Nanoparticles. **Langmuir**, v. 26, p.12548-12552, 2010.
- [33] EWING, S. J., LAN, R., XU, X. X., TAO, S. W., Synthesis of Dendritic Nano-Sized Nickel for use as Anode Material in an Alkaline Membrane Fuel Cell. **Fuel Cells**, v. 10, p.72-76, 2010.
- [34] WANG, S.-F., XIE, F., HU, R.-F., Carbon-coated nickel magnetic nanoparticles modified electrodes as a sensor for determination of acetaminophen. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, p.495-500, 2007.
- [35] ABDEL HAMEED, R. M., Amperometric glucose sensor based on nickel nanoparticles/carbon Vulcan XC-72R. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 47, p.248-257, 2013.
- [36] CAO, S., WANG, C.-J., LV, X.-J., CHEN, Y., FU, W.-F., A highly efficient photocatalytic H₂ evolution system using colloidal CdS nanorods and nickel nanoparticles in water under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p.381-391, 2015.
- [37] JI, L., LIN, Z., ALCOUTLABI, M., TOPRAKCI, O., YAO, Y., XU, G., LI, S., ZHANG, X., Electrospun carbon nanofibers decorated with various amounts of electrochemically-inert nickel nanoparticles for use as high-performance energy storage materials. **RSC Advances**, v. 2, p.192-198, 2012.
- [38] JI, L., LIN, Z., MEDFORD, A. J., ZHANG, X., In-Situ Encapsulation of Nickel Particles in Electrospun Carbon Nanofibers and the Resultant Electrochemical Performance. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, p.10718-10722, 2009.
- [39] MEDWAY, S. L., LUCAS, C. A., KOWAL, A., NICHOLS, R. J., JOHNSON, D., In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 587, p.172-181, 2006.
- [40] GRDEN, M., KLIMEK, K., EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p.122-131, 2005.

- [41] BODE, H., DEHMELT, K., WITTE, J., Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode-- I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. **Electrochimica Acta**, v. 11, p.1079-1087, 1966.
- [42] BERNARD, M. C., BERNARD, P., KEDDAM, M., SENYARICH, S., TAKENOUTI, H., Characterisation of new nickel hydroxides during the transformation of [alpha] Ni(OH)₂ to [beta] Ni(OH)₂ by ageing. **Electrochimica Acta**, v. 41, p.91-93, 1996.
- [43] WEHRENS-DIJKSMA, M., NOTTEN, P. H. L., Electrochemical quartz microbalance characterization of Ni(OH)₂-based thin film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.3609-3621, 2006.
- [44] KIM, M.-S., HWANG, T.-S., KIM, K.-B., A Study of the Electrochemical Redox Behavior of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, p.1537-1543, 1997.
- [45] KIANI, M. A., MOUSAVI, M. F., GHASEMI, S., Size effect investigation on battery performance: Comparison between micro- and nano-particles of β -Ni(OH)₂ as nickel battery cathode material. **Journal of Power Sources**, v. 195, p.5794-5800, 2010.
- [46] CORDOBA-TORRESI, S. I., GABRIELLI, C., HUGOT-LE GOFF, A., TORRESI, R. , Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, p.1548 -1553, 1991.
- [47] DEABATE, S., FOURGEOT, F., HENN, F., X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis. **Journal of Power Sources**, v. 87, p.125-136, 2000.
- [48] BERNARD, M. C., CORTES, R., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., BERNARD, P., SENYARICH, S., Structural defects and electrochemical reactivity of [beta]-Ni(OH)₂. **Journal of Power Sources**, v. 63, p.247-254, 1996.
- [49] ZHU, Y., CAO, C., Remarkable electrochemical lithium storage behaviour of two-dimensional ultrathin [small alpha]-Ni(OH)₂ nanosheets. **RSC Advances**, v. 5, p.83757-83763, 2015.
- [50] SUN, J., WANG, J., LI, Z., NIU, L., HONG, W., YANG, S., Assembly and electrochemical properties of novel alkaline rechargeable Ni/Bi battery using Ni(OH)₂ and (BiO)₄CO₃(OH)₂ microspheres as electrode materials. **Journal of Power Sources**, v. 274, p.1070-1075, 2015.

- [51] VIDOTTI, M., VAN GRECO, C., PONZIO, E. A., CORDOBA DE TORRESI, S. I., Sonochemically synthesized Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ nanoparticles and their application in electrochromic electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p.554-560, 2006.
- [52] MARTINS, P. R., MOTTA, A. G. N., NAKAMURA, M., ARAKI, K., ANGNES, L., Nanostructured Alpha-Nickel Hydroxide Electrodes for High Performance Hydrogen Peroxide Sensing. **Electroanalysis**, v. 25, p.2060-2066, 2013.
- [53] DU, H., JIAO, L., CAO, K., WANG, Y., YUAN, H., Polyol-Mediated Synthesis of Mesoporous α -Ni(OH)₂ with Enhanced Supercapacitance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p.6643-6648, 2013.
- [54] BROUSSE, T., BÉLANGER, D., LONG, J. W., To Be or Not To Be Pseudocapacitive? **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, p.A5185-A5189, 2015.
- [55] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [56] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [57] EMTSEV, K. V., BOSTWICK, A., HORN, K., JOBST, J., KELLOGG, G. L., LEY, L., MCCHESENEY, J. L., OHTA, T., RESHANOV, S. A., ROHRL, J., ROTENBERG, E., SCHMID, A. K., WALDMANN, D., WEBER, H. B., SEYLLER, T., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. **Nature Materials**, v. 8, p.203-207, 2009.
- [58] KIM, K. S., ZHAO, Y., JANG, H., LEE, S. Y., KIM, J. M., KIM, K. S., AHN, J.-H., KIM, P., CHOI, J.-Y., HONG, B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, p.706-710, 2009.
- [59] RYU, J., KIM, Y., WON, D., KIM, N., PARK, J. S., LEE, E.-K., CHO, D., CHO, S.-P., KIM, S. J., RYU, G. H., SHIN, H.-A. S., LEE, Z., HONG, B. H., CHO, S., Fast Synthesis of High-Performance Graphene Films by Hydrogen-Free Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition. **Acs Nano**, v. 8, p.950-956, 2014.
- [60] REINA, A., JIA, X., HO, J., NEZICH, D., SON, H., BULOVIC, V., DRESSELHAUS, M. S., KONG, J., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, v. 9, p.30-35, 2009.

- [61] CHEN, L., HERNANDEZ, Y., FENG, X., MÜLLEN, K., From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.7640-7654, 2012.
- [62] HARTLEY, C. S., Graphene synthesis: Nanoribbons from the bottom-up. **Nature Chemistry**, v. 6, p.91-92, 2014.
- [63] SALVATIERRA, R. V., SOUZA, V. H. R., MATOS, C. F., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. **Carbon**, v. 93, p.924-932, 2015.
- [64] NOVOSELOV, K. S., A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, p.192, 2012.
- [65] HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p.1339-1339, 1958.
- [66] NETHRAVATHI, C., RAJAMATHI, M., Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. **Carbon**, v. 46, p.1994-1998, 2008.
- [67] SOLÍS-FERNÁNDEZ, P., ROZADA, R., PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., FERNÁNDEZ-MERINO, M. J., GUARDIA, L., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, Supplement 1, p.S532-S537, 2012.
- [68] DIDEYKIN, A., ALEKSENSKIY, A. E., KIRILENKO, D., BRUNKOV, P., GONCHAROV, V., BAIDAKOVA, M., SAKSEEV, D., YA.VUL, A., Monolayer graphene from graphite oxide. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p.105-108, 2011.
- [69] SHAO, Y., WANG, J., ENGELHARD, M., WANG, C., LIN, Y., Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.743-748, 2010.
- [70] FONSACA, J. E. S., ELÍAS, A. L., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ENDO, M., ORTH, E. S., TERRONES, M., ZARBIN, A. J. G., Graphene nanoribbons inducing cube-shaped Ag nanoparticle assemblies. **Carbon**, v. 93, p.800-811, 2015.
- [71] CATHELINE, A., VALLES, C., DRUMMOND, C., ORTOLANI, L., MORANDI, V., MARCACCIO, M., IURLO, M., PAOLUCCI, F., PENICAUD, A., Graphene solutions. **Chemical Communications**, v. 47, p.5470-5472, 2011.

[72] CATHELIN, A., ORTOLANI, L., MORANDI, V., MELLE-FRANCO, M., DRUMMOND, C., ZAKRI, C., PENICAUD, A., Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents. **Soft Matter**, v. 8, p.7882-7887, 2012.

[73] PÉNICAUD, A., DRUMMOND, C., Deconstructing Graphite: Graphenide Solutions. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, p.129-137, 2012.

[74] SUN, J., LI, Z., WANG, J., HONG, W., GONG, P., WEN, P., WANG, Z., YANG, S., Ni/Bi battery based on Ni(OH)₂ nanoparticles/graphene sheets and Bi₂O₃ rods/graphene sheets with high performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p.231-238, 2015.

[75] YAN, J., FAN, Z., SUN, W., NING, G., WEI, T., ZHANG, Q., ZHANG, R., ZHI, L., WEI, F., Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p.2632-2641, 2012.

[76] WU, Z., HUANG, X.-L., WANG, Z.-L., XU, J.-J., WANG, H.-G., ZHANG, X.-B., Electrostatic Induced Stretch Growth of Homogeneous β -Ni(OH)₂ on Graphene with Enhanced High-Rate Cycling for Supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 4, 2014.

[77] CHANG, J., XU, H., SUN, J., GAO, L., High pseudocapacitance material prepared via in situ growth of Ni(OH)₂ nanoflakes on reduced graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.11146-11150, 2012.

[78] ZHU, X., JIAO, Q., ZHANG, C., ZUO, X., XIAO, X., LIANG, Y., NAN, J., Amperometric nonenzymatic determination of glucose based on a glassy carbon electrode modified with nickel(II) oxides and graphene. **Microchimica Acta**, v., p.1-7, 2013.

[79] ZHANG, Y., XIAO, X., SUN, Y., SHI, Y., DAI, H., NI, P., HU, J., LI, Z., SONG, Y., WANG, L., Electrochemical Deposition of Nickel Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Film for Nonenzymatic Glucose Sensing. **Electroanalysis**, v. 25, p.959-966, 2013.

[80] GABOARDI, M., BLIERSBACH, A., BERTONI, G., ARAMINI, M., VLAHOPOULOU, G., PONTIROLI, D., MAURON, P., MAGNANI, G., SALVIATI, G., ZUTTEL, A., RICCO, M., Decoration of graphene with nickel nanoparticles: study of the interaction with hydrogen. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.1039-1046, 2014.

[81] CHEN, G., WANG, F., LIU, F., ZHANG, X., One-pot preparation of Ni-graphene hybrids with enhanced catalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 316, p.568-574, 2014.

[82] GAN, T., SUN, J., WU, Q., JING, Q., YU, S., Graphene Decorated with Nickel Nanoparticles as a Sensitive Substrate for Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Food Samples. **Electroanalysis**, v. 25, p.1505-1512, 2013.

[83] BAE, S.-H., KARTHIKEYAN, K., LEE, Y.-S., OH, I.-K., Microwave self-assembly of 3D graphene-carbon nanotube-nickel nanostructure for high capacity anode material in lithium ion battery. **Carbon**, v. 64, p.527-536, 2013.

[84] ZHU, X.-J., HU, J., DAI, H.-L., DING, L., JIANG, L., Reduced graphene oxide and nanosheet-based nickel oxide microsphere composite as an anode material for lithium ion battery. **Electrochimica Acta**, v. 64, p.23-28, 2012.

[85] ZHU, X., DAI, H., HU, J., DING, L., JIANG, L., Reduced graphene oxide–nickel oxide composite as high performance electrode materials for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 203, p.243-249, 2012.

[86] CHOI, M.-H., MIN, Y.-J., GWAK, G.-H., PAEK, S.-M., OH, J.-M., A nanostructured Ni/graphene hybrid for enhanced electrochemical hydrogen storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p.231-235, 2014.

[87] LU, P., YU, J., LEI, Y., LU, S., WANG, C., LIU, D., GUO, Q., Synthesis and characterization of nickel oxide hollow spheres–reduced graphene oxide–nafion composite and its biosensing for glucose. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 208, p.90-98, 2015.

[88] PU, Z., LIU, Q., ASIRI, A., SUN, X., Ni nanoparticles-graphene hybrid film: one-step electrodeposition preparation and application as highly efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, p.1165-1170, 2014.

[89] LI, S.-J., XIA, N., LV, X.-L., ZHAO, M.-M., YUAN, B.-Q., PANG, H., A facile one-step electrochemical synthesis of graphene/NiO nanocomposites as efficient electrocatalyst for glucose and methanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 190, p.809-817, 2014.

[90] WU, Z.-S., ZHOU, G., YIN, L.-C., REN, W., LI, F., CHENG, H.-M., Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. **Nano Energy**, v. 1, p.107-131, 2012.

[91] WANG, L., LI, X., GUO, T., YAN, X., TAY, B. K., Three-dimensional Ni(OH)₂ nanoflakes/graphene/nickel foam electrode with high rate capability for supercapacitor applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p.7876-7884, 2014.

[92] SUBRAMANIAN, P., NIEDZIOLKA-JONSSON, J., LESNIEWSKI, A., WANG, Q., LI, M., BOUKHERROUB, R., SZUNERITS, S., Preparation of reduced graphene oxide-Ni(OH)₂ composites by electrophoretic deposition: application for non-enzymatic glucose sensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.5525-5533, 2014.

[93] SESHAN, K., **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**, Noyes Publications, 2002.

[94] HU, L., HECHT, D. S., GRÜNER, G., Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p.5790-5844, 2010.

[95] EDA, G., CHHOWALLA, M., Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 22, p.2392-2415, 2010.

[96] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.

[97] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2592-2594., 2011.

[98] LINDEN, D., REDDY, T. B., **HANDBOOK OF BATTERIES**, 2002.

[99] https://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_battery#/media/File:Alkaline-battery-english.svg

[100] http://cdn1.goughlui.com/wp-content/uploads/2014/12/DSC_9597.jpg

[101] http://qnint.s bq.org.br/s bq_uploads/layers/imagen2988.png

- [102] XIA, Y., YANG, Y., SHAO, H., Differences in the effects of Co and CoO on the performance of Ni(OH)₂ electrode in Ni/MH power battery. **Journal of Power Sources**, v. 196, p.495-503, 2011.
- [103] AHLBERG, E., PALMQVIST, U., SIMIC, N., SJÖVALL, R., Capacity loss in Ni–Cd pocket plate batteries. The origin of the second voltage plateau. **Journal of Power Sources**, v. 85, p.245-253, 2000.
- [104] WANG, H., LIANG, Y., GONG, M., LI, Y., CHANG, W., MEFFORD, T., ZHOU, J., WANG, J., REGIER, T., WEI, F., DAI, H., An ultrafast nickel–iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials. **Nature Communications**, v. 3, p.917, 2012.
- [105] YANG, Q., LU, Z., SUN, X., LIU, J., Ultrathin Co₃O₄ nanosheet arrays with high supercapacitive performance. **Scientific Reports**, v. 3, p.3537, 2013.
- [106] [https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_\(interfacial\)#/media/File:EDLC-Potentialdistribution.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(interfacial)#/media/File:EDLC-Potentialdistribution.png)
- [107] CONWAY, B. E., Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, p.1539-1548, 1991.
- [108] RYU, K. S., KIM, K. M., PARK, N.-G., PARK, Y. J., CHANG, S. H., Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 103, p.305-309, 2002.
- [109] http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_definitions
- [110] DU PASQUIER, A., LAFORGUE, A., SIMON, P., AMATUCCI, G. G., FAUVARQUE, J.-F., A Nonaqueous Asymmetric Hybrid Li₄Ti₅O₁₂ / Poly(fluorophenylthiophene) Energy Storage Device. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p.A302-A306, 2002.
- [111] NAOI, K., ‘Nanohybrid Capacitor’: The Next Generation Electrochemical Capacitors. **Fuel Cells**, v. 10, p.825-833, 2010.
- [112] HUANG, S., WEN, Z., ZHU, X., GU, Z., Preparation and electrochemical performance of Ag doped Li₄Ti₅O₁₂. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p.1093-1097, 2004.

- [113] BAI, Y., WANG, F., WU, F., WU, C., BAO, L.-Y., Influence of composite LiCl–KCl molten salt on microstructure and electrochemical performance of spinel Li₄Ti₅O₁₂. **Electrochimica Acta**, v. 54, p.322-327, 2008.
- [114] KIM, J., CHO, J., Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Nanowires for High-Rate Li-Ion Intercalation Electrode. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, p.A81-A84, 2007.
- [115] YU, H., ZHANG, X., JALBOUT, A. F., YAN, X., PAN, X., XIE, H., WANG, R., High-rate characteristics of novel anode Li₄Ti₅O₁₂/polyacene materials for Li-ion secondary batteries. **Electrochimica Acta**, v. 53, p.4200-4204, 2008.
- [116] HUANG, J., JIANG, Z., The preparation and characterization of Li₄Ti₅O₁₂/carbon nano-tubes for lithium ion battery. **Electrochimica Acta**, v. 53, p.7756-7759, 2008.
- [117] PLITZ, I., DUPASQUIER, A., BADWAY, F., GURAL, J., PEREIRA, N., GMITTER, A., AMATUCCI, G. G., The design of alternative nonaqueous high power chemistries. **Applied Physics A**, v. 82, p.615-626, 2006.
- [118] GOPPELSRÖDER, M. F., Comptes rendus de l'Académie des sciences. v. 82, p.1199, 1876.
- [119] YOO, S. J., LIM, J. W., SUNG, Y.-E., JUNG, Y. H., CHOI, H. G., KIM, D. K., Fast switchable electrochromic properties of tungsten oxide nanowire bundles. **Applied Physics Letters**, v. 90, p.173126, 2007.
- [120] GHICOV, A., ALBU, S. P., MACAK, J. M., SCHMUKI, P., High-Contrast Electrochromic Switching Using Transparent Lift-Off Layers of Self-Organized TiO₂ Nanotubes. **Small**, v. 4, p.1063-1066, 2008.
- [121] CHENG, K.-C., CHEN, F.-R., KAI, J.-J., V₂O₅ nanowires as a functional material for electrochromic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, p.1156-1165, 2006.
- [122] GOSPODINOVA, N., TERLEMEZYAN, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p.1443-1484, 1998.
- [123] ANDERSSON, P., FORCHHEIMER, R., TEHRANI, P., BERGGREN, M., Printable All-Organic Electrochromic Active-Matrix Displays. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p.3074-3082, 2007.

[124] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p.40-46, 2013.

[125] HUSMANN, S., ZARBIN, A. J. G., Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. **Dalton Transactions**, v. 44, p.5985-5995, 2015.

[126] DELONGCHAMP, D. M., HAMMOND, P. T., Multiple-Color Electrochromism from Layer-by-Layer-Assembled Polyaniline/Prussian Blue Nanocomposite Thin Films. **Chemistry of Materials**, v. 16, p.4799-4805, 2004.

[127] WANG, J. M., SUN, X. W., JIAO, Z., Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress. **Materials**, v. 3, p.5029, 2010.

[128] CAMPBELL, F., COMPTON, R., The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, p.241-259, 2010.

[129] YANG, H., GAO, G., TENG, F., LIU, W., CHEN, S., GE, Z., Nickel hydroxide nanoflowers for a nonenzymatic electrochemical glucose sensor. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, p.B216-B219, 2014.

[130] TOGHILL, K., XIAO, L., STRADIOTTO, N., COMPTON, R., The determination of methanol using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 22, p.491-500, 2010.

[131] VIDOTTI, M., SILVA, M. R., SALVADOR, R. P., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., DALL'ANTONIA, L. H., Electrocatalytic oxidation of urea by nanostructured nickel/cobalt hydroxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, p.4030-4034, 2008.

[132] VIDOTTI, M., CÓRDOBA DETORRESI, S. I., KUBOTA, L. T., Electrochemical oxidation of glycine by doped nickel hydroxide modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, p.245-249, 2008.

[133] HUSMANN, S., NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p.782-790, 2014.

[134] RAJ, C. R., OKAJIMA, T., OHSAKA, T., Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, p.127-133, 2003.

- [135] LIU, G., WANG, Y., QIU, F., LI, L., JIAO, L., YUAN, H., Synthesis of porous Ni@rGO nanocomposite and its synergetic effect on hydrogen sorption properties of MgH₂. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.22542-22549, 2012.
- [136] ZHANG, L. L., XIONG, Z., ZHAO, X. S., A composite electrode consisting of nickel hydroxide, carbon nanotubes, and reduced graphene oxide with an ultrahigh electrocapacitance. **Journal of Power Sources**, v. 222, p.326-332, 2013.
- [137] DE JESUS, J. C., GONZÁLEZ, I., QUEVEDO, A., PUERTA, T., Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, p.283-291, 2005.
- [138] MATIENZO, J., YIN, L. I., GRIM, S. O., SWARTZ, W. E., X-ray photoelectron spectroscopy of nickel compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 12, p.2762-2769, 1973.
- [139] MAI, Y. J., TU, J. P., GU, C. D., WANG, X. L., Graphene anchored with nickel nanoparticles as a high-performance anode material for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 209, p.1-6, 2012.
- [140] CZEKAJ, I., LOVIAT, F., RAIMONDI, F., WAMBACH, J., BIOLLAZ, S., WOKAUN, A., Characterization of surface processes at the Ni-based catalyst during the methanation of biomass-derived synthesis gas: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). **Applied Catalysis A: General**, v. 329, p.68-78, 2007.
- [141] WILTNER, A., LINSMEIER, C., Formation of endothermic carbides on iron and nickel. **physica status solidi (a)**, v. 201, p.881-887, 2004.
- [142] WAGNER, C. D. R., W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F.; MUILENBERG, G. E.; , **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, Eden Prairie, 1978.
- [143] ZHOU, G., WANG, D.-W., YIN, L.-C., LI, N., LI, F., CHENG, H.-M., Oxygen Bridges between NiO Nanosheets and Graphene for Improvement of Lithium Storage. **Acs Nano**, v. 6, p.3214-3223, 2012.
- [144] XIA, X., TU, J., MAI, Y., CHEN, R., WANG, X., GU, C., ZHAO, X., Graphene Sheet/Porous NiO Hybrid Film for Supercapacitor Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, p.10898-10905, 2011.
- [145] SZABÓ, T., BERKESI, O., FORGÓ, P., JOSEPOVITS, K., SANAKIS, Y., PETRIDIS, D., DÉKÁNY, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, p.2740-2749, 2006.

- [146] PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v. 24, p.10560-10564, 2008.
- [147] YOU, S., LUZAN, S. M., SZABÓ, T., TALYZIN, A. V., Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide. **Carbon**, v., 2012.
- [148] KAPITANOVA, O., PANIN, G., BARANOV, A., KANG, T., Synthesis and properties of graphene oxide/graphene nanostructures. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 60, p.1789-1793, 2012.
- [149] KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., YUN, K., KIM, S. J., The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p.38-49, 2013.
- [150] CANÇADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA, E. H. M., STAVALE, F., ACHETE, C. A., CAPAZ, R. B., MOUTINHO, M. V. O., LOMBARDO, A., KULMALA, T. S., FERRARI, A. C., Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, p.3190-3196, 2011.
- [151] SUBRAHMANYAM, K. S., VIVEKCHAND, S. R. C., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p.1517-1523, 2008.
- [152] LI, B., CAO, H., YIN, J., WU, Y. A., WARNER, J. H., Synthesis and separation of dyes via Ni@reduced graphene oxide nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1876-1883, 2012.
- [153] DE FARIA, A. F., MARTINEZ, D. S. T., MEIRA, S. M. M., DE MORAES, A. C. M., BRANDELLI, A., FILHO, A. G. S., ALVES, O. L., Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 113, p.115-124, 2014.
- [154] LARCHER, D., SUDANT, G., PATRICE, R., TARASCON, J. M., Some insights on the use of polyols-based metal alkoxides powders as precursors for tailored metal-oxides particles. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.3543-3551, 2003.
- [155] PREVOT, V., FORANO, C., BESSE, J. P., Hydrolysis in Polyol: New Route for Hybrid-Layered Double Hydroxides Preparation. **Chemistry of Materials**, v. 17, p.6695-6701, 2005.

- [156] YANG, L.-X., ZHU, Y.-J., TONG, H., LIANG, Z.-H., LI, L., ZHANG, L., Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p.2095-2101, 2007.
- [157] VIDOTTI, M., SALVADOR, R. P., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p.35-40, 2009.
- [158] NI, X., ZHAO, Q., LI, B., CHENG, J., ZHENG, H., Interconnected β -Ni(OH)₂ sheets and their morphology-retained transformation into mesostructured Ni. **Solid State Communications**, v. 137, p.585-588, 2006.
- [159] BANTIGNIES, J. L., DEABATE, S., RIGHI, A., ROLS, S., HERMET, P., SAUVAJOL, J. L., HENN, F., New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.2193-2201, 2008.
- [160] LI, Y., XIE, X., LIU, J., CAI, M., ROGERS, J., SHEN, W., Synthesis of α -Ni(OH)₂ with hydrotalcite-like structure: Precursor for the formation of NiO and Ni nanomaterials with fibrous shapes. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p.398-408, 2008.
- [161] SAWODNY, W., NIEDENZU, K., DAWSON, J. W., The vibrational spectrum of ethylene glycol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 23, p.799-806, 1967.
- [162] CHINNASAMY, C. N., JEYADEVAN, B., SHINODA, K., TOHJI, K., NARAYANASAMY, A., SATO, K., HISANO, S., Synthesis and magnetic properties of face-centered-cubic and hexagonal-close-packed Ni nanoparticles through polyol process. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p.10J309, 2005.
- [163] MICHELE A. ROCHA, H. W., KOITI ARAKI, FAUZE J. ANAISSI, AND HENRIQUE E. TOMA, A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p.3985–3996, 2011.
- [164] MEHL, H., MATOS, C. F., NEIVA, E. G., DOMINGUES, S. H., ZARBIN, A. J., Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p.1639-1645, 2014.
- [165] SOUZA, V. H. R., HUSMANN, S., NEIVA, E. G. C., LISBOA, F. S., LOPES, L. C., SALVATIERRA, R. V., ZARBIN, A. J. G., Flexible, Transparent and Thin Films of

Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications.
Electrochimica Acta, v. 197, p.200-209, 2016.

[166] XIAO, J., YANG, S., Nanocomposites of Ni(OH)₂/reduced graphene oxides with controllable composition, size, and morphology: performance variations as pseudocapacitor electrodes. **ChemPlusChem**, v. 77, p.807-816, 2012.

[167] LI, H. B., YU, M. H., WANG, F. X., LIU, P., LIANG, Y., XIAO, J., WANG, C. X., TONG, Y. X., YANG, G. W., Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials. **Nature Communications**, v. 4, p.1894, 2013.

[168] LOURENÇO, L. M., STRADIOTTO, N. R., Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique. **Talanta**, v. 79, p.92-96, 2009.

[169] TEHRANI, R. M. A., GHANI, S. A., Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 70, p.153-157, 2012.

[170] JEFFERY, D. Z., CAMARA, G. A., The formation of carbon dioxide during glycerol electrooxidation in alkaline media: First spectroscopic evidences. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p.1129-1132, 2010.

[171] POP, A., MANEA, F., RADOVAN, C., DASCALU, D., VASZILCSIN, N., SCHOONMAN, J., Non-enzymatic electrochemical detection of glycerol on boron-doped diamond electrode. **Analyst**, v. 137, p.641-647, 2012.

[172] LI, N., ZHOU, Q., LI, X., CHU, W., ADKINS, J., ZHENG, J., Electrochemical detection of free glycerol in biodiesel using electrodes with single gold particles in highly ordered SiO₂ cavities. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p.314-320, 2014.

[173] GORIUSHKINA, T. B., SHKOTOVA, L. V., GAYDA, G. Z., KLEPACH, H. M., GONCHAR, M. V., SOLDATKIN, A. P., DZYADEVYCH, S. V., Amperometric biosensor based on glycerol oxidase for glycerol determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 144, p.361-367, 2010.

[174] M.A. TEHRANI, R., AB GHANI, S., Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel. **Electrochimica Acta**, v. 70, p.153-157, 2012.

[175] LIU, H., YAN, G., LIU, F., ZHONG, Y., FENG, B., Structural, electrochemical and optical properties of NiOxHy thin films prepared by electrochemical deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, p.385-389, 2009.

[176] KONG, D.-S., WANG, J.-M., SHAO, H.-B., ZHANG, J.-Q., CAO, C.-N., Electrochemical fabrication of a porous nanostructured nickel hydroxide film electrode with superior pseudocapacitive performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p.5611-5616, 2011.

[177] KIM, B. K., CHABOT, V., YU, A., Carbon nanomaterials supported Ni(OH)₂/NiO hybrid flower structure for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 109, p.370-380, 2013.

[178] WANG, H., LIANG, Y., MIRFAKHRAI, T., CHEN, Z., CASALONGUE, H., DAI, H., Advanced asymmetrical supercapacitors based on graphene hybrid materials. **Nano Research**, v. 4, p.729-736, 2011.

[179] LANG, J.-W., KONG, L.-B., LIU, M., LUO, Y.-C., KANG, L., Asymmetric supercapacitors based on stabilized α -Ni(OH)₂ and activated carbon. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p.1533-1539, 2010.

[180] WANG, X., LIU, J., WANG, Y., ZHAO, C., ZHENG, W., Ni(OH)₂ nanoflakes electrodeposited on Ni foam-supported vertically oriented graphene nanosheets for application in asymmetric supercapacitors. **Materials Research Bulletin**, v. 52, p.89-95, 2014.

[181] FANG, H., ZHANG, S., JIANG, T., LIN, R., LIN, Y., One-Step Synthesis of Ni/Ni(OH)₂@Multiwalled Carbon Nanotube Coaxial Nanocable Film For High Performance Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 125, p.427-434, 2014.

[182] TIAN, J., XING, Z., CHU, Q., LIU, Q., ASIRI, A. M., QUSTI, A. H., AL-YOUBI, A. O., SUN, X., PH-driven dissolution-precipitation: a novel route toward ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets array on nickel foam as binder-free anode for Li-ion batteries with ultrahigh capacity. **CrystEngComm**, v. 15, p.8300-8305, 2013.

[183] SU, L., ZHOU, Z., SHEN, P., Ni/C Hierarchical Nanostructures with Ni Nanoparticles Highly Dispersed in N-Containing Carbon Nanosheets: Origin of Li Storage Capacity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p.23974-23980, 2012.

[184] ZHAI, Y., DOU, Y., ZHAO, D., FULVIO, P. F., MAYES, R. T., DAI, S., Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. **Advanced Materials**, v. 23, p.4828-4850, 2011.

[185] CUESTA, A., DHAMELIN COURT, P., LAUREYNS, J., MARTINEZ-ALONSO, A., M. D. TASCÓN, J., Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p.2875-2879, 1998.

[186] ZARBIN, A. J. G., BERTHOLDO, R., OLIVEIRA, M. A. F. C., Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template. **Carbon**, v. 40, p.2413-2422, 2002.

ANEXO I

Participação em congressos:

1. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, setembro de 2012.
2. 4º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, Goiânia, outubro de 2012.
3. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 2013.
4. 2º Graphene Brazil, Búzios, setembro 2013.
5. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal, maio de 2014.
6. 5º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, Belo Horizonte, novembro de 2014.
7. I Workshop de integração SisNANO – NanoReg da União Européia, Curitiba, setembro de 2014.
8. 16th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Angra dos Reis, março de 2015.
9. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, maio de 2015.
10. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Uberlândia, agosto de 2015.

Participação em cursos:

1. 7ª Escola de Eletroquímica, São Paulo, dezembro de 2012.

Participação em bancas avaliadoras:

1. Participação como avaliador na banca 95 - EXATAS 06 - QUÍMICA INORGÂNICA no 22º Evento de Iniciação Científica e 7º Evento de Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Paraná (22º EVINCI e 7º EINTI), no período de 6/10/2014 à 8/10/2014.

Estágio de doutorado no exterior:

1. Estágio de doutorado no grupo de pesquisa do professor Dr. Alain Pénicaud no Centro de Pesquisa Paul Pascal (CRPP-CNRS) em Bordeaux-França, no período de 14 de novembro de 2013 a 14 de março de 2014.

Trabalhos apresentados em Congressos**Apresentação de pôster:**

1. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Hexagonal close-packed and face-centered cubic nickel nanoparticles as glycerol sensors in alkaline medium. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis.

2. BONIFÁCIO, V. G.; NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO Jr, L. H.; FATIBELO FI, O. F. Influence of PVP on the size and electrochemical behavior of ruthenium nanoparticles synthesized by polyol method. XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianópolis.
3. BONIFÁCIO, V. G.; NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO Jr, L. H.; FATIBELO FI, O. F. Influência do tamanho de nanopartículas de rutênio como modificador em eletrodos impressos para a determinação de dopamina. 5º Congresso Iberoamericano de Química Analítica – 2º Congresso Uruguayo de Química Analítica. 2012, Montevideo.
4. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Síntese e caracterização de nanocompósitos envolvendo grafeno e nanopartículas de níquel. 4º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2012, Goiânia.
5. NEIVA, E. G. C.; MATOS, C. F.; MEHL, H.; DOMINGUES, S. H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Estudo de variáveis da oxidação do grafite através do método Hummers e redução do óxido de grafeno. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia.
6. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Synthesis and characterization of graphene/nickel nanocomposites obtained by polyol method. 2º Graphene Brazil, 2013, Búzios.
7. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Síntese e caracterização de nanocompósitos grafeno/ Ni(OH)_2 obtidos pelo método polioli. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal.
8. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Síntese e caracterização de nanocompósitos envolvendo óxido de grafeno reduzido e Ni(OH)_2 pelo método polioli. 5º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2014, Belo Horizonte.

9. DE OLIVEIRA, P. R.;SCHIBELBAIN, A.;NEIVA, E. G. C.;ZARBIN, A. J. G.; MARCOLINO-JR, L. H.;BERGAMINI, M. F. Construção e avaliação de eletrodo modificado com hexacianoferrato de níquel para a determinação de rifampicina. XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2014, La Serena-Chile.
10. BINDEWALD, E. H.;SCHIBELBAIN,A.; PAPI, M. A. P.;NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JR, L. H. Síntese, caracterização de nanopartículas de bismuto e potencial desenvolvimento de um sensor voltamétrico. XXI Encontro de Química da Região Sul, 2014, Maringá.
11. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Synthesis and characterization of graphene/nickel nanocomposites obtained by polyol method. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia.
12. NAIDEK, N.; BLASKIEVICZ, S. F.; NEIVA, E. G. C.;ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Obtenção de um nanocompósito de óxido de grafeno e polímero derivado de imidazol através de polimerização eletroquímica. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia.

Apresentações orais:

1. BINDEWALD, E. H.; PAPI, M. A. P.; NEIVA, E. G. C.; ZARBIN, A. J. G.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JR, L. H. Síntese e caracterização de nanopartículas de bismuto para o desenvolvimento de um sensor voltamétrico para metais pesados. XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica, 2014, La Serena-Chile.
2. NEIVA, E. G. C.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Synthesis and Characterization of Graphene/Ni(OH)₂ Nanocomposites Obtained by Polyol

Method and Electrochemical Characterization in Alkaline Medium. 16th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015, Angra dos Reis.

3. HUSMANN, S.; NEIVA, E. G. C.; de SOUZA, V. H. R.; LISBOA, F. S.; LOPES, L. C.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G. Eletrodos finos, transparentes e flexíveis de nanomateriais de carbono para aplicações eletroquímicas. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia.
4. NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO Jr, L. H.; ZARBIN, A. J. G. Síntese e caracterização de nanocompósitos entre nanopartículas de Ni(OH)_2 e óxido de grafeno reduzido e aplicação como sensores amperométricos para glicerol. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia.

Artigos publicados

1. MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Quim. Nova* 2014, 37, 1639-1645.
2. NEIVA, E. G. C., SOUZA, V. H. R., HUANG, K., PÉNICAUD, A., ZARBIN, A. J. G. Graphene/nickel nanoparticles composites from graphenide solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 2015, 453, 28-35.
3. SOUZA, V. H. R.; HUSMANN, S.; NEIVA, E. G. C.; LISBOA, F. S.; LOPES, L. C.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G. Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications. *Electrochimica Acta* 2015.
4. NEIVA, E. G. C., OLIVEIRA, M. M., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO JR. L. H., ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: graphene/ Ni(OH)_2 thin

films applied in batteries, electrochromism and sensors. Scientific Reports 2016, 6, 33806.

5. NEIVA, E. G. C., MARCOLINO JR. L. H., ZARBIN. A. J. G. Energy storage asymmetric devices using $r\text{GONi}(\text{OH})_2$ nanocomposites and activated carbon. (Em processo de submissão)
6. BINDEWALD, E. H., SCHIBELBAIN, A. F., PAPI, M. A. P., NEIVA, E. G. C., ZARBIN, A. J. G., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JÚNIOR, L. H., Nanocomposite evaluation of graphene oxide and bismuth nanoparticles (GO-NPsBi) as electrode modifier for construction of voltammetric sensors. (Em processo de submissão)
7. LISBOA, F. S., NEIVA, E. G. C., BERGAMINI, M. F., MARCOLINO-JÚNIOR, L. H., ZARBIN, A. J. G., Carbon Nanotubes/Polyaniline Composites Obtained by Interfacial Synthesis, Employed as Electrochemical Sensor for Ascorbic Acid Determination. (Em processo de submissão)
8. SCHIBELBAIN, A. F., DE OLIVEIRA, P. R., NEIVA, E. G. C., ZARBIN, A. J. G., MARCOLINO-JÚNIOR, L. H., BERGAMINI, M. F., Nickel hexacyanoferrate nanoparticles modified electrode: synthesis, characterization and application as sensor for rifampicin. (Em processo de submissão)